This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
B 4 508 026

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MATERIALIEN

DER

STEREOCHEMIE

IN FORM VON JAHRESBERICHTEN

BEARBEITET

VON

C. A. BISCHOFF.

ERSTER BAND

1894–1898.

MIT SYSTEMATISCHEM INHALTSVERZEICHNISS

FÜR

1894—1902.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

BRAUNSCHWEIG.

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG & SOHN.

1904.

Digitized by Google

GENERAL

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Inhaltsverzeichnifs.

I. Allgemeine Stereochemie.

A. Grundlagen.

	Seite
Bischoff: Auswahl und Eintheilung des Stoffs	1
Fischer: Bedeutung für die Physiologie	683
Freundler: Fortschritt von den statischen zu den dynamischen Vorstellungen	846
Goldschmidt: Erweiterung der Hypothese	535
— —: Harmonie und Complication	1326
Löw: Stereochemische Verschiedenheiten der Proteïnstoffe	684
Longshaw: Unzulänglichkeit der van 't Hoff'schen Theorie	349
Mach: Raumempfindungen	348
Meldola: Erweiterung der Hypothese	159
Michael: Versagen der van 't Hoff'schen Hypothese	1318
Richards: „Erklärung für Stereochemie"	1596

B. Bibliographie.

Bischoff und Walden: Handbuch der Stereochemie	1
Dammer: Anorganische Chemie (Ergänzungsband)	1593
Duhem: Le mixte et la combinaison chimique	1593
Drescher: Werden, Sein, Vergehen etc.	533
Et Mata: Contribution à l'origine polyédrique etc.	534
Freundler: La stéréochimie du carbone etc.	346
— —: La stéréochimie	846
Hantzsch: Elements of Stereochemistry	1318
— —: Précis de stéréochimie	347
Hellström: Entstehung der Elemente	1326
Hoff, van 't: Die Lagerung der Atome im Raume	2

Digitized by Google

Seite
Japp: Stereochemie und Lebenskraft 684
Kämpfer: Das Wesen der Naturkräfte etc. 533
Mattos, de: Lições de Estereochimica 1318
Meyer und Jacobson: Organische Chemie 1593
Möller: Cod-Liver oil and chemistry 162
Monod: Stéréochimie 162
Royer: La constitution du Monde 1085
Silva Basta, da: Leis de Estereochimica 1318
Studler: La structure intime des molécules etc. 2
Thomas-Mamert: Sur l'application de la stéréochimie etc. 163
Turner: Kraft und Materie im Raume 6
— —: Zerstreute Materie 7
Vaubel: Stereochemische Forschungen 846
Wedekind: Grundlagen und Aussichten. 1085
Zehnder: Mechanik des Weltalls 533

C. Historisches.

Ahrens: Entwickelung der Chemie im 19. Jahrhundert. . 1085
Cohen: Biographie van 't Hoff's. 845
Eiloart: The space relations of atoms 345
Frankland: Pasteur memorial lecture 533
Hoff, van 't: Entwickelung der exacten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert 1085
—: Jubiläum 843, 845
Richardson: The foundations of stereochemistry 1318
Walden: Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Forschung (Rückblicke und Ausblicke) 843
[Ansichten von Bandrimont, Berzelius, Boyle, Dumas, Gassendi, Gaudin, Gmelin, van Helmont, Laurent, Sennert, Wenzel, Wollaston u. A.]
Werner: Theoretische Bestrebungen auf organischem Gebiet 1317

D. Geometrisches.

Allgemeines.

Barlow-Tutton: Raumvertheilung 352
Boyle: Corpuskelngestalten 843, 844
Dulk: Geschlossene Polygone 685
— —: Systeme geometrischer Punkte 685
Föppl: Geometrie der Wirbelfelder. 534
Goldschmidt, Henrick: Stereographische Projection. . 689
Hellström: Form der Materie 1326
Hudson: Bestimmung der Positionen von Punkten und Ebenen 1330

Digitized by Google

Seite

Kelvin: Homogene Raumvertheilung 6
Viola: Geometrische Ableitung in der Krystallographie . 352
Voigt: Geometrische Darstellung der physikalischen Eigenschaften der Krystalle 536

Specielles.

Polyëder: Cesàro: Polyëder, mit ihren Spiegelbildern deckbare 851
Et Mata: Reguläre Polyëder und ihre Combinationen . 534
Fedorow: Gebilde, einem Paralleloëder ähnlich 850
Fourlinnie: Metalloidatome = reguläre Polyëder . . . 345
Herrmann: Beziehungen der regulären und halbregulären Polyëder zu krystallonomisch möglichen Gestalten . . 350
Royer: Abplattungen von Flüssigkeiten zu Polyëdern . 1085
Viola: Einfache rationale Polyëder 1622
Hexaëder (Cubus, Würfel): Bandrimont 844. — Et Mata 534. — Fourlinnie 346. — Hellström . . . . . 1326—1328
Hexakisoktaëder: Hellström . . . . . 1327—1328
Ikosaëder (Ikositetraëder): Fourlinnie 346. — Hellström. . . . . 1327—1328
Oktaëder: Fourlinnie 346. — Hellström 1327—1328. — Sollas 1621
Rhombendodekaëder (Dodekaëder): Et Mata 534. — Fourlinnie 346. — Hellström 1328
Tetraëder: Bouveault 6. — Et Mata 534. — Fedorow 850. — Fourlinnie 346. — Hellström 1328. — Knövenagel 1088. — Meyer 849. — Meusel 1594. — Ostwald 845. — Vaubel 846. — Wollaston 844. — Wyrubow. 14
Tetraëderketten: Thomas-Mamert 163
Tetrakishexaëder: Hellström . . . . . 1327—1328
Triakisoktaëder: Hellström 1328
Kugel: Hellström 1326. — Lehmann 1611. — Marsh und Gardner 434. — Meyer 161. — Rauber 165. — Royer 1085. — Sedgwick 686. — Sollas 1097. — Vorländer. 1595
Kugelgruppen: Oktaëdrische, tetraëdrische; Volumina: Sollas . . . . . 1620—1621
Kugeloberfläche: Lehmann 1611
Kugelschalen: Lehmann. 1611
Kugelsysteme: Compacteste reguläre: Fedorow 535

E. Mechanisches.

Brillouin: Mouvements émis par une sphère etc. 6
— —: Oberflächenspannung 534
Clausius-Meyer: Wirkungssphäre 160
Dulk: Excentrische („elektronegativ") und centrale („elektropositiv") Drehung geschlossener Polygone. 685

Digitized by Google

Seite
Dulk: Gravitation 685
Lehmann: Oberflächenspannung 1095
Lorentz: Gerad- und krummlinige Bewegungen 1597
— —: Schwingungen 1597
— —: Technische Mechanik starrer Systeme 1598
Meyer: Beweglichkeitszahl 162
Richards: Wirkungen des Druckes; Affinität, Gravitation etc. 1596
Waals, van der: Cyklische Bewegung 1319

F. Atome.

Allgemeines.

Iljinski: Verallgemeinerung der Atomtheorie 533
Volkmann: Nothwendige und nicht nothwendige Atomistik 533
Atomgewicht: Dulk 685. — Lengfeld 1597. — Tanatar . 1601
Atomarten: Fedorow: Stark polare Atome 850
Meyer: Elektrische Atome, Wirbelatome 849
Royer: Flüssige Atome 1085
Atomtheile: Fedorow: Aequipotentialfläche 850
Lengfeld: Kern, Corpuskeln, Peripherie 1597
Richards: Centrum, Hülle 1596
Sperber: Winkel, Winkelsystem 348
Werner: Oberfläche 1599
Zusammensetzung der Atome: Dulk 685. — Iljinski 533. — Lengfeld 1597. — Meusel 1594
Formen der Atome: Addison 1096. — Fourlinnie 345—346. — Hellström 1327. — Kämpfer 533. — Sedgwick 686. — Vaubel 847
Verzerrungen, Compressibilät: Richards 1596
Volumen: Krafft 1093. — Richards 1595. — Sollas 1097. — Traube . . . . . 168, 847—848
Raum um das Centrum: Richards 1596
Schwingungssphäre: Traube 354, 848. — Wendt 165
Wirkungssphäre: Meyer 160. — Richards 1596
Bewegungen der Atome: Beckenkamp: Oscillationen . . . 1614
Bischoff: Problem 1
— —: Collisionen 154, 155
— —: Beschränkung 541
Bodländer: Avogadro's Hypothese 1320
Erlenmeyer jun.: Durchgangslage 1493, 1556
Et Mata: Bewegungsunabhängigkeit 534
Flawitzky: Neue Hypothesen 349
Hantzsch und Glogauer: Phasen der Atombewegung 669
Hinrichsen: Zusammenfassung 1598
Hoff, van 't: Atommechanik, Isomerieerscheinungen . . 2, 3

Digitized by Google

Seite
Knövenagel: Bewegungsart des Kohlenstoffs 1088
Knorr: Intramolekulare Atombewegung 435
— —: Oscillationshypothese 72
— — und Haber: Tautomerie 71
Lehmann: Kreisende Bewegung 1095
Longshaw: Unzulänglichkeit der van 't Hoff'schen Hypothese 349
Martin: Zeitgröfsen der Atomschwingung 1321
Meyer: Atombewegung 159
— —: Energieverhältnisse, Rotiren, Vibriren 160
— —: Beweglichkeitszahlen 161
— —: Pulsiren, innere Bewegung 849
Monod: Vibrationsbewegungen 169
Nef: Innermolekulare Bewegung 164
Platner: Mechanik 1086
— —: Potentialfunction, Aggregatzustände 1087
Richards: Atomstöfse, Repulsion 1596
— —: Innere Schwingungen im Atom 1597
Sedgwick: Harte Atome 686
Szyszkowski: Beschränkung der Beweglichkeit . . . 541
Tanatar: Rotation 1601
Traube: Schwingungsraum 847
Vaubel: Gasnatur, Wasserstoff, Collisionen 535
— —: Schwingungsflächen 847
Waals, van der: Cyklische Systeme 1320

Specielles.

Periodisches System: Lengfeld 1597
Arsen: Fourlinnie 346. — Michaelis 1637
Beryllium: Hellström 1328
Blei: Sollas 1098
Bor: Dulk 685. — Fourlinnie 346. — Hellström . . 1328
Brom: Bruni 1333. — Sollas 1097. — Traube 848
Calcium: Sollas 1098
Chlor: Bruni 1333. — Rösch 534. — Sollas 1097. — Traube 848
Eisen: Hofmann 1091. — Sollas 1098
Fluor: Dulk 685. — Fourlinnie 346. — Hellström 1328. — Sollas 1622. — Traube 848
Gold: Sperber 349
Jod: Bruni 1333. — Lengfeld 1597. — Peters 1103, 1764. — Sollas 1097. — Traube 848
Kalium: Sollas 1098
Kohlenstoff: Aschan: Asymmetrischer 1601
Bouveault: „Carbone plan", Ringkohlenstoff . . . 6
Dulk: Werthigkeitspolygon 685

Digitized by Google

Seite

Fedorow: Tetraëdrischer 850
Fourlinnie: Form 346
Frebault: Unteratome 1089
Freundler: Asymmetrischer 347
Hellström: Kohlenstoffserie, Formen 1328
Knövenagel: Modelle; Wunderlich's Tetraëder. 1088
Kraft: Atomvolumen 1093
Le Bel: Rotation der Kohlenstoffsysteme 6
Meusel: Arten, Volumina, asymmetrischer Kohlenstoff 1594
Schaum: Asymmetrischer 538
Sollas: Arten, Volumina, Durchmesser, Polanordnung . . . . . 1620—1621
Sperber: Winkelminimum, räumliche Zerlegung . . 349
Thiele: Knövenagel-Wunderlich's Modell . . 1089
Traube: Volumendecrement des Ringkohlenstoffs. . 848
Vaubel: Form 846
Walden: Asymmetrischer 357
Wislicenus: Modelle 1753
Kupfer: Sollas . . . . . 1098, 1621—1622
Lithium: Sollas 1098
Magnesium: Sollas. 1098
Mangan: Sollas. 1098
Natrium: Sollas. . . . . 1097—1098
Neon: Sedgwick 686
Palladium: Sollas 1098
Phosphor: Bischoff 540. — Caven 1342, 1609. — Gilpin 540. — Michaelis 1342. — Traube 848
Quecksilber: Sperber 349
Sauerstoff: Bruni: Isomorphogenität. 1333
Dulk: Werthigkeitspolygon 685
Fourlinnie: Form 346
Hellström: Sauerstoffserie, Formen 1328
Kanonnikow: Aethallo- und Ketalloformen . . . 1335
Sollas: Dimensionen 1098
— —: Durchmesser, Ausdehnungscoëfficient 1622
Thomas-Mamert: Volumen. 164
Traube: Schwingungsraum 353, 847, 848
— —: Methyläther-, Oktyläther-, Hydroxylsauerstoffraum 848
Vaubel: Vierwerthigkeit, Modell 847
Werner: Vierwerthigkeit 1600
Schwefel: Bruni: Isomorphogenität 1333
Pope und Neville: Asymmetrischer 1635
— — und Peachey: Asymmetrischer 1100
Smiles: Asymmetrischer. 867, 1101
Sollas: Dimensionen 1098

Digitized by Google

Seite
Strömholm: Asymmetrischer 1100
Thomas-Mamert: Volumen. 164
Traube: Volumen 848
Vanzetti: Asymmetrischer 1100
Selen: Pope und Neville 1635. — Sollas 1098
Silber: Sollas. 1098
Silicium: Dulk 685. — Fourlinnie. 346
Stickstoff: Béhal: Doppeltetraëder, Pyramide 438
Bischoff: Pyramide 540
Bruni: Isomorphogenität 1333
Dröste-Hülshoff: Asymmetrischer. 957
Dulk: Werthigkeitspolygon 685
Fourlinnie: Form. 346
Hellström: Stickstoffserie, Form 1328
Hoff, van 't: Configuration des dreiwerthigen . . 4
— —: Ringglied 4, 5
— —: Supplementärvalenzen 5
— —: Cubus. 5
Kipping: Doppeltetraëder, Pyramide 1738
Ladenburg: Asymmetrischer. 413, 414, 437
Marckwald: Asymmetrischer 957
Le Bel: Asymmetrischer. 1109
Reychler: Behrend's, Bischoff's Form . 1606—1608
Rupe und Labardt: Raum 1238
Ryn, van: Stereochemie des Stickstoffs. 540, 687
Scholtz: Ringglied . . . . . 1608—1609
Sperber: Räumliche Zerlegung in Componenten . . 349
Traube: Raum, Ammoniumstickstoff 848
Vaubel: Form 440, 847
Wedekind: Zwei asymmetrische N-Atome 1608
— —: Stickstoff-Modell. 1456, 1758, 1858
Werner: Doppelpyramide 1600
Tellur: Fourlinnie 346. — Lengfeld 1597
Thallium: Sperber 349
Wasserstoff: Bruni: Isomorphogenität 1333
Fourlinnie: Form. 346
Hellström: Wasserstoffserie, Form 1328
Hewitt: Beweglichkeit 1090
Macdonald: Beweglichkeit 165
Pellizari: Oscillation. 1322
Rösch: Abstand vom Chlor 534
Traube: Schwingungsraum. 353
Vaubel: Beweglichkeit 854
— —: Form 535, 847
Zinn: Pope und Peachey 1100. — Sollas 1098

Digitized by Google

Seite

G. Valenzen.

Allgemeines.

Brühl: Valenzhypothese 690
Busham: Fractionirte Valenzen 1089
Dulk: Werthigkeitspolygon 685
Erlenmeyer jun.: Partialvalenzen 1325, 1566, 1806
Frebault: Fractionirte Valenzen 1089
Fourlinnie: Valenzbegriff 346
Hellström: Affinitäten 1327
Hinrichsen: Valenzlehre 1598
Hoff, van 't: Richtende Kräfte 4, 5
— —: Supplementärvalenzen 5
Knövenagel: Partialvalenzen 1088
Knorr: Valenzkörper 72
— —: Freie Valenzen 435
Michael: Valenzfrage 1319
Maurizot: Fractionirte Valenzen 1089
Richards: Erklärung, Atomanziehung 1596
Rösch: Valenz und Aether 533
Schützenberger: Fractionirte Valenzen 1089
Sperber: Valenzbegriff 348
Thiele: Partialvalenzen 1065, 1089, 1324
Vaubel: Anlagerungsfeld, Anknüpfungspunkt, Anzahl, Haupt-, Nebenvalenzen, Valenzisomerie 847
Werner: Haupt-, Nebenvalenzen, Coordinationszahl 244, 445, 625, 1598—1601

Specielles.

Kohlenstoff: Meusel 1594. — Nef 625. — Vorländer . . . 1595
Sauerstoff: Werner 1600
Schwefel: Aschan 977. — Pope und Neville 1635
Selen: Pope und Neville 1635
Stickstoff: Aschan 977. — Hoff, van 't 4, 5. — Reychler 1606. — Scholtz 1608. — Vaubel 440. — Werner . . 1599

H. Bindungen.

Freie, unbethätigte Affinitäten: Hinrichsen 1324, 1598
Status nascens: Hoff, van 't. 3
Sättigungszustände: Vorländer 1595
Isomorphotrope Bindungen: Bruni, Gorni 852
Einfache Bindung: Knövenagel 1088. — Knorr 73. — Le Bel 6, 24
Doppelte Bindung: Erlenmeyer jun. 1324. — Hinrichsen 1598. — Knövenagel 1088. — Knorr 73. — Meusel 1594. — Thiele 1065, 1325. — Thomas-Mamert . . . 163

Digitized by Google

Seite

Dreifache Bindung: Bouveault 6. — Knövenagel 1088. — Knorr 73. — Meusel 1594
Ringbindung: Vorländer 1595

I. Atomgruppen.

Allgemeines.

Bruni: Isomorphogene Gruppen 1332
Henrich: Elektronegative Gruppen 850
Knorr und Haber: Positive, negative Gruppen 71
Platner: Metallatomketten 1087
Rösch: Atomabstände 534
Sollas: Gedrängteste Atomlagerung 1620
Vorländer: Natur der Radicale 1595
Werner: Centrale Formen; Kettenformen; Nebeneinanderlagerung der Atome: erste, zweite Sphäre der Atome, der Lagerung; Radicale als Ionen; Radicale mit nicht ionisirbarer Bindung . . . . . 1598—1599

Specielles.

Kohlenstoff-Ketten: Freer 1323. — Petrenko-Kritschenko 1092. — Derselbe und Lordkipanidze . . . . 1322—1323
—CH_3; —CH_2—; HC—: Bruni 1333
—CH_2—CH_2—; —CH=CH—; —C≡C—: Bruni 1333
—CN: Bruni 1333. — Traube 848
—NH_2: Bruni 1333. — Vaubel 168
—NH_4: Sollas 1098
—NR_4: Werner 1600
—NH—: Bruni 1333. — Thomas-Mamert 164
—OH: Bruni 1333. — Fels 1096. — Vaubel 168

K. Molekeln.

Allgemeines.

Gewicht: Linck 350, 351. — Würfel 689
Arten: Meyer: Ebene flache Molekeln 849
Zacharias: Flache Molekeln 1613
Zusammensetzung: Bischoff: Kritische Positionen 824, 826, 839, 1093, 1871
Bodländer: Molekularaufbau 1320
Bruni: Constitutions- und Configurationsbestimmungen mittels fester Lösungen . . . . . 1332—1334, 1614
Hinrichsen: Spannung 1598
Hoff, van 't: Innere Stabilität 2, 3
Hofmann: Werner's Coordinationstheorie 1091
Le Bel: Begünstigte Lage 6
Petrenko-Kritschenko: Kritische Positionen 1093

Digitized by Google

Seite
Pocklington: Innerer Bau 1616
Thomas-Mamert: Begünstigte Lage 163
Werner: Kernatome der Molekeln 1598
— —: Molekül-, Valenz-, Coordinationsformel 1599
Wislicenus: Begünstigte Lage 6
Formen: Aschan: Molekularasymmetrie 211, 1601
Baeyer: Molekularasymmetrie 66
Beckenkamp: Asymmetrie der Molekeln 1613
Bodländer: Molekularformen 1320
Marsh und Gardner: Sphärische Formel des Camphens. 434
Meyer: Kugelgestalt 849
Volumen: Guldberg: Volumen der Molekel 1087
Kanonnikow: Molekulare Dichte 1335
Meyer: Molekularraum 160, 849
Traube: Lösungsvolumen; Covolumina = Schwingungsräume 168, 354
Bewegungen: Beckenkamp: Molekularströme 1614
Bischoff: Problem der Stereochemie 1
Cantor: Geschwindigkeit von Gasmolekeln 534
Hartley u. Dobbie: Curven molekularer Schwingungen 1090
Hartmann: Flächen der molekularen Bewegungen . . 349
Le Bel: Rotationen 6
Lorentz: Molekularbewegungen 1597
Martin: Schwingungsgröfse 1321
Meyer: Molekularbewegung; Maxwell'sches Gesetz. 159, 160
Platner: Aufhören der Bewegung im festen Zustand. . 1086
Tanatar: Fortschreitende Bewegung 1601
Gruppirungen: Beckenkamp: Active, inactive Molekeln; Intramolekularräume; Zwillingsbildung; symmetrische Gruppirung, Theorie der Molekulargruppen . . . . 1613—1614
Hinrichsen: Atomistische Deutung der Molekularverbindungen 1324
Kelvin: Molekularanordnung 6
Lehmann: Anordnung auf Kugeloberflächen 1611
Meyer: Molekularsphäre 160
Sollas: Molekulare Lagerungen 1621
Tutton: Chemische Molekel als Krystallelement. . . . 351
Werner: Molekülverbindungen 244, 245, 1598

Specielles.

a) Körperclassen.

Alkalisulfate: Tutton 351
Alkalisulfite: Liebknecht, Rosenheim 687
Wassertypus: Sollas 1621
Fette gesättigte Verbindungen: Krafft, Petrenko-Kritschenko 1092, 1093, 1322

Digitized by Google

Seite

Aromatische Verbindungen: Knövenagel, Thiele, Wunderlich 1089
Acetylenverbindungen: Bruni 1614
Polymethylene: Aschan 1601—1602. — Vorländer . . 1595
Fette und cyklische Ketone: Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze 1322
Diketone: Pętrenko-Kritschenko, Eltschaninoff 1322
Zweibasische organische Säuren: Massol 1093—1094. — Wegscheider 1867
Amine: Reychler 1606
Ammoniumderivate: Bruni 1333. — Hoff, van 't 5—6. Reychler 1607. — Werner . . . . . 1598—1600
Hydrazone: Wedekind 1758
Oxime: Vaubel 847. — Wedekind 1758
Diazokörper: Hantzsch 1760. — Wedekind 1758
Aminosäuren: Meyer 1094
Eisenpentacyanverbindungen: Hofmann 1091

b) Einzelne Verbindungen.

Anorganische Verbindungen.

Ammoniak: Vaubel 847
Chlorammonium: Hoff, van 't 5. — Slavik 1619. — Vaubel 847. — Werner 1599
Chlornatrium: Lengfeld 1597. — Sollas 1097
Chlorwasserstoff: Hellström 1327
Cuprit: Sollas 1621
Flufsspath: Sollas 1622
Hydrazin: Vaubel 847
Imidodisulfonate: Bruni 1333
Jodsilber: Sollas 1097
Kaliumsulfat: Gmelin 845
Phosphoroxychlorid: Caven 1609, 1610
Rubidiumbichromat: Wyrubow 1623
Salpetersäure: Brühl 781. — Vaubel 847. — Werner . 245
Schwefelsilber: Sollas 1621
Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoffdioxyd: Brühl 781. — Vaubel 847
Stickstoffwasserstoff: Vaubel 847
Wasser: Rösch 534. — Sollas 1621. — Vaubel . . . 847
Wasserstoffsuperoxyd: Vaubel 847

Organische Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Acetylen: Hinrichsen 1598. — Vaubel 847
Aethan: Vaubel 847
Aethylen: Gmelin 845. — Vorländer 1595

Digitized by Google

Seite

Allen: Charon 1057. — Vaubel 847
Anthracen: Bruni 1334. — Vaubel. 847
Benzol: Baeyer 113. — Brühl 113, 1016. — Bruni 1333, 1334. — Bruyn 1016. — Chicandard 1244.— Claus 69, 113. — Collie 629. — Diamand 113. — Erlenmeyer 1500, 1806. — Friedel 285. — Friedländer und Weisberg 281. — Gräbe 1805. — Heyl und Meyer 285. — Hoff, van 't 4. — Kaufmann 1244, 1500, 1807. — Knorr 113. — Marsh 1807. — Monod 285. — Richardson 1500. — Steyer 1016. — Thiele 1016, 1501. — Vaubel 113, 167, 416, 513. — Vaubel-Marsh 686. — Vorländer 1595. — Werner 244
Camphen: Marsh und Gardner 434
Cyklopentadiën: Bruni 1333. — Thiele 1324
Dibenzyl: Bruni 1333, 1334. — Bruni und Gorni. . . 852
Dihydronaphtalin: Bruni 1333
Dimethyldibenzyl: Bruni 1334. — Bruni und Gorni. . 1096
Dimethylstilben: Bruni 1334. — Bruni und Gorni . . 1096
Diphenyl: Bruni 1333
Diphenylmethan: Bruni 1333. — Bruni und Gorni . . 1096
Fluoren: Bruni 1333. — Vaubel. 687
Inden: Bruni. 1333
Methan: Frebault 1089. — Rösch 534. — Vaubel . . 847
Naphtalin: Bruni 1333. — Marsh 1807. — Vaubel . . 687
Phenanthren: Bruni 1333. — Vaubel. 687
Stilben: Bruni 1333, 1334. — Bruni und Gorni 852, 984, 1096
Tetrahydrodiphenyl: Bruni 1333
Tolan: Bruni. 1334
Triphenylmethan: Bruni 1333
Vinyläthylen: Vaubel 847
Xylol: Bruni. 1333

2. Halogenverbindungen.

Aethylenbromid, -chlorid, -chlorobromid, -jodid: Bruni . 1333
Bromoform: Bruni 1333
Chlorbrombenzol, Chloroform: Bruni 1333
Dibrombenzol, Dichlorbenzol: Bruni. 1333
Jodoform: Bruni 1333

3. Sauerstoffverbindungen.

Acetophenon, Acetylphenol: Bruni 1333
Acetylendicarbonsäure: Vaubel. 167, 854
Allozimmtsäure: Bruni und Gorni 1096
Ameisensäure: Vaubel 847
Benzaldehyd: Vaubel 329
Benzoësäure: Bruni 1333. — Vaubel 329

Digitized by Google

Seite

Benzophenon: Bruni 1611. — Ostwald 537. — Schaum 688. — Schaum und Schönbeck 1618, 1619. — Vaubel 329
Bernsteinsäure: Bruni und Gorni 852, 854
Bernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäuredimethylester: Bruni 1333. — Bruni und Gorni 852
Brenzcatechin: Bruni 1333
Buttersäure: Bruni 1334
Crotonsäure: Bruni 1334. — Bruni und Gorni 852
Cumaron: Bruni 1333
Diacetylendicarbonsäure: Vaubel 854
Dihydroterephtalsäureester: Bruni 1333
Dioxydihydroterephtalsäureester, Dioxyterephtalsäureester: Bruni 1333
Diphenylenoxyd: Bruni 1333
Essigsäure: Bruni 1333. — Gmelin 845
Eugenolkalium: Vaubel 534
Formaldehyd: Vaubel 847
Fumarsäure: Bruni und Gorni 852. — Sperber 348. — Vaubel 167, 854
— dimethylester: Bruni 1334, 1610
Furfuran: Vaubel 847
Glutarsäure: Vaubel 854
Glykolsäure: Bruni 1333
Inosit: Aschan 211, 1601. — Hoff, van 't 11
Isophtalsäure: Vaubel 854
Kresol: Bruni 1333
Maleïnsäure: Sperber 384. — Vaubel 167, 854
— -anhydrid: Bruni 1333
— dimethylester: Bruni 1334, 1610. — Bruni und Gorni 852
Malonsäure: Vaubel 854
Menthol: Bruni 1333
Methyläther: Vaubel 847
Methylalkohol: Vaubel 847
Naphtole: Bruni 1333
Oelsäure: Bruni 1334. — Bruni und Gorni 852
Oxalsäure: Vaubel 854
Oxybenzoësäure: Bruni 1333
Oxydiphenylmethan: Bruni 1333
Phenol: Bruni 1333
Phenylessigsäure: Bruni und Gorni 1096
Phenylpropionsäure: Bruni 1334
Resorcin: Bruni 1334
Salicylsäure: Bruni 1333
Sebacinsäure: Massol 1094
Stearinsäure: Bruni 1334

Digitized by Google

Seite

Terephtal-, Tetrahydroterephtal-, Tetraoxyterephtalsäureester: Bruni 1333
Thymol: Bruni 1333
Traubensäure: Traube 849
Weinsäure: Traube 849
Zimmtsäure: Bruni 1334. — Bruni und Gorni . . 852, 1096

4. Schwefelverbindungen.

Acetothiënon, Dimethylthiophen, Dithiënyl, Methandisulfonate, Thiophen, Thiophensäure: Bruni 1333

5. Stickstoffverbindungen.

Aethylendicyanid: Bruni 1333
Aethylenpropylendipiperidiniumbromid: Werner 1600
Amidoazobenzol, Anilin: Bruni 1333
Azobenzol: Bruni 1333, 1334. — Bruni und Gorni . . 852
Benzylanilin: Bruni 1333. — Bruni und Gorni 852
Benzylidenanilin: Bruni 1333, 1334. — Bruni und Gorni 852
Carbazol, Chinolin: Bruni 1333
Coniin: Hoff, van 't 5
Cyan, Cyanwasserstoff: Vaubel 847
Dimethylpyrrol: Bruni 1333
Diphenylamin: Bruni und Gorni 1096
Dipyridyl: Bruni 1333
Hydrazobenzol: Bruni und Gorni 852
Indol: Bruni 1333
Isochinolin: Bruni 1333
Isonitrile: Vaubel 847
Jodmethylammoniak: Werner 1600
Methylaminjodhydrat: Werner 1600
Methyldiäthylamylammoniumchlorid: Werner 1600
Naphtylamine, Naphtochinolin: Bruni 1333
Nitrile: Vaubel 847
Piperidin: Bruni 1334. — Vaubel 847
Pyrazol: Vaubel 847
Pyridin: Bruni 1333. — Vaubel 847
Pyrrol: Bruni 1333. — Vaubel 847
Pyrrolin: Bruni 1334
Triazol: Pellizari . . . . . 1321—1322
Trimethylisobutylammoniumsalze: Werner 1600
Triphenylamin: Bruni 1333

6. Sauerstoff-Stickstoffverbindungen.

Acetopyrrol: Bruni 1333
Amidobenzoësäure: Bruni 1333
Cyansäure: Vaubel 847
Dinitroanilin, Dinitrobenzol: Bruni 1333

Digitized by Google

Seite
Harnstoff, Isocyansäure: Vaubel 847
Nitroaniline: Bruni 1333. — Vaubel 329
Nitro-benzaldehyd, -benzoësäure: Bruni und Gorni . . 1096
Nitro-benzol, -phenole, -phtalsäureester: Bruni . . 1333, 1334
Oxyazobenzol: Bruni 1333
Pyrrolcarbonsäure: Bruni 1333

L. Isomerie.

Allgemeines.

Bruni: Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie 1610
Hoff, van 't: Einfluſs der Temperatur auf die Isomerieerscheinungen 3
Wegscheider: Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie 1331

Isomeriearten:

Klinger 971. — Schaum 538

Alloergatie: Klinger 971
Allotropie: Addison 1096. — Blanshard 69. — Kanonnikow 1335. — Konowalow 1010. — Nicol 537, 688. — Schaum 688
Chemische Isomerie: Bruni 1610. — Schaum 538
Dynamische Isomerie: Berthelot 230. — Bischoff (Tanret) 166; (Aberson) 708. — Lowry 868. — Schaum 539. — Tanatar 1601. — Thomas-Mamert 163
Energieisomerie: Schaum 539
Hylotropisomerie: Schaum . . . . . 687—688
Metamerie: Berthelot 231. — Braun 350. — Schaum . . 538
Molekularisomerie: Bischoff (Tanret) 166
Monotropie: Nicol 537. — Schaum 539
Metochemie: Schaum 539
Optische Isomerie: Aschan 1605
Phaseotropie: Schaum 688
Physikalische Isomerie: Braun 350. — Ostwald 537. — Schaum 538, 539, 688, 1011
Polymerie: Braun 350. — Schaum 538. — Wegscheider 1331
Protomorphie: Villiers 166
Stereoisomerie, geometrische Isomerie: Aschan 1605—1606. — Berthelot 231. — Schaum 538
Structurisomerie: Hantzsch 540, 687, 762. — Sabanejew . 540
Tautomerie: Freundler 846. — Hartley und Dobbie 1090. — Hewitt 1090. — Knorr und Haber 71. — Raabe 1091. — Roozeboom 853. — Schaum 538

Digitized by Google

Seite

Isomeriezahl. a) Körperclassen.
Alkylpiperidine: Aschan 1605
Ammoniumsalze: Reychler . . . . . 1607—1608
Brückenbindungen: Aschan, Jacobson, Skraup . . 1754—1756
Diacylbernsteinsäureester: Knorr . . . . . 435—436
Di- bis dekacarbonidische Körper: Monod. . . . . 162—164
Dicyklische Verbindungen: Aschan 1604. — Jacobson, Skraup 1755
Dihexamethylenderivate: Aschan 1605
Ditetramethylenderivate: Aschan 1605
Doppelbindungsfälle: Monod 162
Heterocyklische Verbindungen: Aschan 1605
Hexamethylenderivate: Monod 162
Monocyklan-, Monocyklen-, Monocyklodiënderivate: Aschan . . . . . 1602—1604
Polymethylendicarbonsäuren: Aschan 1602
Polymethylenverbindungen: Aschan 1603
Tetramethylenderivate: Hoff, van 't 4
b) Einzelne Verbindungen.
Benzylidenbisacetessigester: Raäbe 1198
Caron: Aschan 1605
Dihydro-benzoë-, -phtal-, -terephtal-säure: Aschan. 1604
Dimethylcyklopentancarbonsäuren; Heptamethylen-, Hexamethylen-dicarbonsäuren: Aschan 1602
Dipenten, Limonen: Aschan 1604
Nopinon: Aschan 1605
Pentamethylendicarbonsäuren: Aschan 1602
Pinen: Aschan. 1605
Piperidinmonocarbonsäuren: Hoff, van 't. 5
Pyrrolidindicarbonsäuren: Aschan 1605
Quercit: Aschan 1603
Shikimisäure: Aschan 1604
Tetrahydro-benzoësäure, -phtalsäure: Aschan. 1604
Trimethylendicarbonsäure: Aschan. 1602

M. Krystallographisches.

(Vgl. II. Optische Isomerie, E.)

Allgemeines.
Fedorow: Zonale Krystallographie 1330, 1614
Schenck: Dynamik der Krystalle 1097
Smolar: Mathematische Krystallographie 1619

Specielles.
Grundlagen.
Symmetrielehre: Fedorow 6, 535
Symmetriecentrum: Becke 350. — Fedorow 850

Digitized by Google

Seite
Symmetrieaxe: Lehmann 1612
Symmetrieebene: Wulff 535
Symmetrieelemente: Wallerant 851
Symmetriepunkt: Lehmann 1612
Symmetrie, scheinbare: Wallerant 1622
Symmetrieverhältnisse: Barlow 535, 536, 689, 1328. — Beckenkamp 535, 689, 1096, 1329. — Fedorow 850. — Freundler 346. — Lang 350, 689. — Liebisch 350. — Tutton 351, 352. — Viola 352, 1330
Punktsysteme: Sohncke-Küster 1615
Polsysteme, trigonale: Riecke 1617
Goldschmidt's Complicationsgesetz: Goldschmidt 1326. — Viola 1331
Haüy's Gesetz: Viola 1331, 1622
Rationalitätsgesetz: Beckenkamp 1613. — Viola 1622
Axenverhältnisse: Grafsmann, Hudson, Kraus und Mez, Lewis 1330
Geometrische Constanten: Linck 350
Syngonie: Fedorow 535, 850
Primärflächen: Goldschmidt. 1326
Indexfläche, Wellenfläche: Pocklington 1616
Hemiëdrie: Beckenkamp 535. — Borel 536. — Lehmann 1612. — Liebisch 350. — Minguin 856. — Sohncke 351. — Walden. 355, 543
Hemimorphie: Liebisch 350. — Sohncke 351
Merosdrie: Wallerant 851
Homogenität: Barlow 535, 689, 1328. — Hilton 1615. — Viola. 535, 689, 850, 1615
Krystallform: Bombicci 1329. — Brillouin 534. — Goldschmidt 535. — Richards 1596. — Schwarzmann 1097. — Vater 536
Krystallclassen und -systeme: Goldschmidt 850, 1096. — Hilton 1615. — Rohn 689. — Schmidt 1097. — Viola 352, 1615. — Wallerant 1622
Zwillings-, Vielfingsbildungen: Beckenkamp 1613. — Goldschmidt. 1097
Krystallstructuren und -gruppirungen: Addison 1096. — Barlow 350. — Barlow, Miers und Smith 1613. — Fedorow 165, 350, 1614. — Küster 1615. — Riecke 1617. — Rohn 1330. — Sohncke-Schaum 688. — Sollas 1097, 1620. — Trouton 1098. — Tutton 351. — Wallerant 851, 1622
Krystallmolekel: Fock. 165, 536
Krystallpartikel und Primitivkrystalle: Goldschmidt 535, 689. — Küster 1615. — Lehmann 1095. — Tutton 351. — Wallerant 1622. — Wyrubow 1623

Digitized by Google

Seite

Krystallbildung: Bogojawlewsky 689. — Bombicci 1329. — Gaubert 166. — Küster 689. — Maurin 1616. — Pickardt 1616. — Rauber 165, 351. — Tammann 689. — Viola 1622. — Weyberg 1332. — Wulff 1332

Beziehungen zum flüssigen Zustande: Lehmann 1094—1095, 1611—1612. — Ostwald 537. — Schenk 689. — Tammann 1098, 1612. — Viola 1622

Kryoskopie und feste Lösungen: Bruni. . . . . 1333—1334, 1614

Physikalische Eigenschaften der Krystalle:

Spaltbarkeit, Theilbarkeit: Küster 1615. — Sollas . . 1620

Optisches: Liebisch 350. — Pocklington 1616. — Wallerant 851. — Wulff. 1622

Thermisches: Fedorow 536. — Voigt 536

Elektrisches: Beckenkamp 536

Polymorphie: Braun 350. — Bruni 1610—1611. — Lehmann 1096. — Linck, Muthmann 1097. — Nicol 537. — Ortlow 351. — Ostwald 537, 688. — Pope 851. — Schaum 539, 688. — Schaum und Schönbeck 1618. — Tutton 351. — Wallerant 851. — Wegscheider 1331. — Wyrubow 352, 1623

Isomorphie: Ambronn, Le Blanc 536. — Bodländer 852. — Bodmann 1329. — Bruni 1334. — Bruni und Gorni 852, 1096. — Fedorow 689. — Fels 1096. — Krickmeyer 689. — Küster 165. — Muthmann 689, 690. — Norris und Kingman 1330. — Retgers 165, 351, 689, 1329. — Sommerfeld 1620. — Tutton 166, 351, 689. — Wallerant 851. — Wulff 1622. — Wyrubow. 352

Mischkrystalle: Bruni 1332—1334. — Bruni und Padoa 1614. — Eyk, van 854. — Fock 536. — Roozeboom 853. — Sommerfeld 1620. — Stortenbecker 536. — Wulff. 1623

Chemische Bestandtheile.

Allgemeines.

Bruni 1332—1334. — Eppler 689. — Linck 350, 689. — Rinne 166

Specielles.

Meigen: Ortho-Methyl 851

Ries: Chloroplatinate aliphatischer Amine 1617

Slavik: Ammoniumhalogenide, Tetralkylammoniumjodide . 1619

Zirngiebl: Carboxyl-Sulfon; Methylen-Imid; Sauerstoff-Halogene 1623

N. Aggregatzustände.

Allgemeines.

Bruni: Phasentheorie 1610

Wald: Phasenregel 540

Digitized by Google

Seite

Specielles. **Gase.**

Bodländer: Avogadro's Satz 1320
Meyer: Die kinetische Theorie . . . . . 159—162, 849
— —: Gaszustand 849
Traube: Avogadro's Satz 168, 848, 849

Flüssigkeiten.

Nicol: Ueberschmelzung 537
Ostwald: Ueberkaltung 537
Platner: Flüssiger Zustand 1086
Roozeboom: Erstarrungscurven 853
Schaum und Schönbeck: Unterkühlung polymorpher Stoffe 1618
Tammann: Unterkühlung 689

Feste Körper.

Brögger: Amorphismus 350
Lehmann: Amorphismus 1095
— —: Fester Zustand 1611
Meyer: Fester Zustand 849
Ostwald: Bildung und Umwandlung 537
Platner: Fester Zustand 1086
Schaum: Krystallisirter und amorpher Aggregatzustand 539, 688
Tammann: Grenzen des festen Zustandes 1098
Tanret: Amorphismus 166
Zacharias: Kolloide 1613

O. Lösungen.

Allgemeines.

Braun: Lösungen dimorpher Stoffe 350
Bredig: Räumliche Verschiebungen von Concentrationen . 165
Küster: Metastabile Lösungen 1616
Schiff und Monsacchi: Lösungsausdehnungen (Chlorammoniumderivate) 540, 541
Traube: Lösungsvolumen 354
Wyrubow: Lösungen und Molekeln 1623

Specielles. **Kryoskopie.**

Auwers: Einfluſs des Lösungsmittels bei Phenolen . . . 853
Biltz: Terpenreihe 721
Bodländer: Naphtol und Naphtalin . . . . . 851—852
Bruni: Enantiomorphe Isomere 861
— —: Feste Lösungen 1332
Bruni und Gorni: Feste Lösungen und isomorphe Mischungen 852, 1096
Fock: Feste Lösungen 352

Digitized by Google

Seite
Garelli und Calzolari: Constitution der Lösungsmittel . 852
Paternò und Manuelli: Acidylweinsäureester 554
Roozeboom: Gemische tautomerer Stoffe 853
Tutton: van 't Hoff's Theorie der festen Lösungen . . 352

Löslichkeit.
Michael: Maleïnoid-fumaroid-Verhältnifs 166
Vaubel: Benzolsubstitute 167, 168
— —: Zweibasische organische Säuren 854

Ionisirung.
Theorie:
Braun 350. — Bredig, Höfker 352, 353. — Martin . . 1321
Dissociationsconstanten:
Calame: Mehrwerthige Salze 825
Petrenko-Kritschenko: Oxalsäurereihe. 1092
Smith: Zweibasische organische Säuren 825
Szyszkowski: Organische Säuren 541

P. Volumverhältnisse.

Kanonnikow: Dichte und chemischer Bau 1334
Platner: Kopp'sches Gesetz 1086
Traube: Molekularvolumen, Schwingungsvolumen . . . 353, 354
— —: Volumina von cis- und trans-Verbindungen 354

Q. Thermisches.

Allgemeines.

Absoluter Nullpunkt: Hoff, van 't 2, 3
Clausius' Hypothese: Bodländer 1320
Dulong und Petit'sches Gesetz: Platner. 1086
Energiegesetze: Richards 1597
Thermische Ausdehnung: Richards 1597
Thermodynamik: Fedorow 536. — Schaum 538
Wärmecapacität: Richards 1597
Wärmeleitung: Bredig 352. — Voigt 536
Wärmebewegungen: Beckenkamp 1614. — Meyer 159. — Richards 1596

Specielles.

Schmelzbarkeit: Carnalley 8. — Michael 166
Schmelzpunkte: Bruni 1610. — Franchimont 541. — Gordan und Limpach 1335—1336. — Ostwald . . . 537
Flüchtigkeit: Auwers 167. — Auwers und Schlosser 353. — Menschutkin 541. — Michael 167
Siedepunkte: Menschutkin 541

Digitized by Google

Seite
Dissociationswärme: Sperber 533
Dissociation: Knorr 435. — Martin 1321. — Sperber . . 348
Reactionswärme: Richards 1597
Verbindungswärme: Sperber 533
Neutralisationswärme: Massol 1093

R. Optisches.

Allgemeines.
Lorentz: Lichtstrahlungen, Lichtschwingungen 1597
Richards: Lichtschwingung 1596
Specielles.
Refraction: Borel 536. — Brühl 167, 353, 690. — Nasini und Carrara 167. — Traube 353
Dispersion: Borel. 536
Absorptionsspektra: Hartley und Dobbie 1090
Fluorescenz: Hewitt 1090
Radioactivität: Rutherford und Soddy 1624

S. Elektrisches.

Ampère's Hypothese: Lehmann. 1095
Elektrische Erscheinungen: Lorentz. 1597
Elektrische Pole: Beckenkamp 1614
Elektrische Schwingungen: Richards 1596
Elektronegativ-positiver Charakter: Szyszkowski 541
Magnetisches Feld: Lehmann 1612. — Lengfeld 1597. — Pocklington 1616
Magnetische Pole: Beckenkamp 1614
Paramagnetismus: Beckenkamp 1613

T. Aether.

Beckenkamp: Oscillationen 1614
Dulk: Aetherwirbel 685
Maljert: Aetheratome 534
Martin: Aetherspannung 1321
Meyer: Aetherhüllen 160
Sedgwick: Lichtäther. 686
Vaubel: Lichtäther 846

II. Optische Isomerie.

Allgemeines.

A. Grundlagen.

Aignan: Biot's Gesetz 18
Braake, ter: Anaëropolarimetrie 1623

Digitized by Google

Seite
Clowes und Tollens: Antilogie 855
Fischer und Slimmer: Asymmetrische Synthese . . . 1625
Hoff, van 't: Ortsbestimmung 10
Michael: van 't Hoff's Hypothese 1319
Pribram und Glücksmann: Allaxis 554
Tschugaew: Optisch active (?) gefärbte Substanzen . . . 1633
Winther: Rationelle specifische Drehung 1631

B. Bibliographie.

Frankland: Historischer Ueberblick 13
Guye und Gautier: Französische Ausgabe von Hantzsch's Grundrifs 354
Hoff, van 't: Lagerung der Atome etc. 9
— —: Studien zur chemischen Dynamik 355
— —: Vorlesungen über Doppelsalze 355
Landolt: Optisches Drehungsvermögen 691
— und Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen . . . 12
Vaubel: Physikalische und chemische Methoden etc. . . . 1336

C. Ursachen der Activität.

Allgemeines.

Aschan: Activität in Folge von Molekularasymmetrie 211, 1601—1605
Baeyer: Asymmetrie der Molekel (*Limonen*) 46
Barlow: Circularpolarisation; effective Configurationen . 542
Bouveault: Körper mit geschlossenen Ketten 13
Cohen und Whiteley: Einfluſs der asymmetrischen Molekel 1099
Hoff, van 't: Prognose der Activität 10
— —: Activität durch Krystallstructur und Molekularstructur 1624
— —: Beziehungen zur Phasenregel 1624
— —: Thermodynamischer Standpunkt 1625
Möller: Screw-Theory 169
Moreau: Theorie der Circular- und magnetischen Polarisation 17
Walden: Allgemeingültigkeit der Le Bel- van 't Hoff'schen Hypothese 697
Wyrubow: Fortbestehen krystallinischer Partikel 14

Specielles.

Arsen: Michaelis 1637
Jod: Kipping und Peters. 1103
Kohlenstoff: Aschan: Trimethylentricarbonsäure, Trioxyglutarsäure, Hexahydrophtalsäure 1603
— —: Alicyklische Verbindungen 1601
— —: Cis-, trans-Formen 1602
— —: Menthon 1603

Digitized by Google

Seite
Bouveault: Ringe 13, 56
Hoff, van 't: Aethylenderivate, Allylentypus 3, 10
— —: Hexamethylenderivate 11
Le Bel: Aethylenderivate 32
Marchlewski: Mesoweinsäure 1659
Vaubel: Indigweifs 1637
Phosphor: Caven 1342, 1609. — Michaelis 1342
Schwefel: Pope und Neville 1635. — Pope und Peachey 1100. — Smiles 867, 1101. — Strömholm 1100. — Vanzetti 1100
Selen: Pope und Neville 1635
Stickstoff: Hoff, van 't 6, 1624. — Ladenburg 413, 414. — Le Bel 866, 957. — Marckwald 957. — Marckwald und Droste-Hülshoff 957. — Pope und Peachey 867, 959. — Reychler 1606—1608. — Wedekind 866, 867, 958. — Werner 1600
Zinn: Pope und Peachey . . . . . 1101—1102

D. Isomerienzahl.

Aschan 210—211, 1601—1606. — Andreocci 222. — Bouveault 13, 56. — Hoff, van 't 10. — Kipping 1105. — Knövenagel 545—546. — Marcuse und Wolffenstein 864. — Reychler 1606—1608. — Walker und Wood 1175. — Willstätter und Bode 1099

E. Krystallographisches.

Gruppeneintheilung activer und racemischer Körper: Fock 855
Krystallform und chemische Zusammensetzung: Traube . 856, 891
Isomorphie: Fock 855. — Kraatz-Koschlau 182. — Minguin 1105, 1166
Hemiëdrie: Liebisch 350. — Minguin 856. — Walden . 355, 543
Tetartoëdrie: Becke 14
Enantiomorphie und Deckbarkeit: Barlow 542, 1329. — Beckenkamp 1614. — Bruni 861. — Cesàro 851. — Groth 169. — Japp 684. — Kipping und Pope 692—693. — Ladenburg 169. — Lehmann 1611
Aetzfiguren und Pyroelektricität: Kraatz-Koschlau . . 182
Pseudosymmetrie: Groth 169. — Ladenburg 169
Zwillingsstructur: Pope 358
Racemie und Pseudoracemie: Minguin 1105
Auslese: Fock 855. — Kreider 856
Pulverisirte Krystalle: Landolt 358
Drehung im krystallisirten und amorphen Zustande (Lösung): Fock 855. — Pocklington 1616. — Traube 170, 700, 850—851, 856. — Wyrubow 14

Digitized by Google

Seite

F. Racemismus.

Historische Uebersicht: Bradbury 1103
Charakteristik von Racemie, inactivem Conglomerat, pseudoracemischen Mischkrystallen, partieller Racemie, äufserlicher Compensation: Adriani 1104—1105. — Bruni 861, 1103. — Centnerszwer 861. — Fischer 170—171. — Kipping und Pope 691, 695, 859. — Ladenburg 17, 170, 171, 543. — Marchlewski 170—171. — Minguin 1105. — Pope und Peachey 859. — Roozeboom 859, 860—861. — Schlofsberg 1106. — Traube 356, 849
Aeufserliche Compensation: Kipping und Hall 1339. — Kipping und Pope 543. — Pope und Peachey . 963, 1102
Partielle Racemie: Bach 1339. — Kipping 1105, 1626. — Küster 694. — Ladenburg 693. — Ladenburg und Doctor 694, 857. — Ladenburg und Herz 694. — Pope und Peachey 858
Pseudoracemie: Adriani 1104. — Kipping und Pope 691. — Minguin 1105
Existenz von Racemkörpern in Lösung: Bruni und Padoa 1626. — Cooper 1104. — Küster. 694
Vergleich der Eigenschaften von Racemkörpern und ihren Componenten: Minguin 570, 1105. — Minguin und Bollemont 1338. — Walden 355. — Wallach . . . 170
Racemisirungen: Caven 1609—1610. — Etaix und Freundler 545. — Freundler 846. — Hoff, van 't und Müller 861. — Holleman 695—696. — Kipping 1626—1627. — Pope und Harvey 1106. — Pope und Peachey 1102. — Walden 696. — Walker. 1627

G. Umwandlungen.

Adriani 1104. — Armstrong 357. — Cohen und Whiteley 1099. — Hoff, van 't 10, 553. — Hoff, van 't und Dawson 707. — Hoff, van 't und Müller 710, 861. — Holleman 710. — Kenrick 551. — Kipping und Pope 576. — Leeuwen, van 554. — Pope und Harvey 1106. — Walden 356—357, 544, 696, 697, 869. — Walden und Lutz. 544

H. Spaltungen.

Allgemeines.

Fischer: Spaltungsanalogien 865
Hoff, van 't: Spaltung inactiver Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff 10
Kipping: Darstellung optisch activer Verbindungen in Gegenwart oder bei vorübergehender Betheiligung activer Körper 1340
Marckwald und Chwolles: Theorie der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch active Körper 695

Digitized by Google

Seite

Marckwald und Mac Kenzie: Eine principiell neue Methode 862
Ulpiani und Condelli: Asymmetrie und Vitalismus . 1107—1108
Winther: Zur Theorie der Spaltungen; Spaltungstafel . . . 171

Specielle Spaltungsversuche.

Salze activer Basen: Caven 1609. — Erlenmeyer jun. 1110. — Fischer 864, 865, 1110. — Kipping 1340. — Knorr 37. — Lehmann 1341. — Mac Kenzie 1627. — Ramberg 1107. — Werner und Conrad 863

Salze activer Säuren: Biilmann 1110. — Fischer und Hagenbach 1341. — Kipping 1626. — Kipping und Hall 1339. — Kipping und Peters 1103. — Michaelis 1637. — Pope und Neville 1635—1636. — Pope und Peachy 867, 959, 1100—1102. — Scholtz 1341—1342. — Smiles 1101

Ester activer Säuren: Marckwald und Mac Kenzie 862, 1110, 1340. — Walden 863

Organismen: Fischer 865. — Knorr 37. — Le Bel 32, 1109. — Michaelis 1342, 1637. — Norris und Green 1341. — Péré 39. — Schiavon 1341. — Stefani 1110

I. Drehwerthe.

Allgemeines.

Uebersichten: Hoff, van 't 11. — Landolt und Börnstein 12
Bestimmungsmethode: Kanonnikow. 16
Bezeichnungsweise: Landolt 13
Stabilität (vgl. unter **K.** Multirotation): Le Bel 1107
Wechsel des Vorzeichens: Colson 23. — Walden 697
Guye's Hypothese vom Asymmetrieprodukt: Colson 169. — Frankland 13. — Frankland und Mac Gregor 29. — Frankland und Wharton 893. — Freundler 33, 35, 184, 185. — Guye und Chavanne 21—22, 362—363. — Le Bel 16, 24. — Monod 169. — Reitter 1346—1347. — Simon 23. — Tschugaew 698, 700. — Walden . . . 697
Crum Brown's Hypothese: Frankland. 13
Optisches Maximum in homologen Reihen: Frankland 870, 871. — Frankland und Mac Gregor 29. — Guye und Chavanne 21, 22. — Guye und Gerschgorin 701. — Guye und Reitter 1347. — Tschugaew . . . . 1633—1634
Superposition optischer Effecte: Guye und Gautier 24—25. — Guye und Goudet 173, 362. — Guye und Jordan . 175, 176

Specielles.

Physikalische Einflüsse.

Wellenlänge: Winther 1627
Temperatur: Frankland und Mac Gregor 27—28. — Le Bel 16, 24. — Welt 22. — Winther 1627
Mischungen, physikalische: Beck . . . . . 1342—1343

Digitized by Google

Seite

Lösungen (vgl. auch unten: **O. Ionisirung**).
Aignan 18. — Aschan 211. — Frankland und Pickard 362. — Freundler 18—19, 35, 183. — Hoff, van 't 11—12. — Kipping 1105. — Kowalski und Tomartschenko 1343. — Moreau 56. — Patterson 1343, 1634—1635. — Pottevin 870. — Pribram und Glücksmann 542, 700. — Purdie und Barbour 1344. — Wilcox 1385

Steigernde Mittel.
Gernez 40. — Henderson und Prentice 1635. — Itzig 1344, 1345. — Klason und Köhler 1345. — Rosenheim und Itzig 868. — Walden 543

Vergleichendes Zahlenmaterial.
Elemente: Brjuchonenko 870
Doppelbindung: Forster 872, 938. — Freundler 35. — Walden 360
Homologie: Frankland . . . . . 870—871
Kettenlänge: Meyer und Stein 31
Ringspannung: Zelinsky. 1639
Molekulargewicht: Minguin und Bollemont 1632
Substitution: Forster 871, 936. — Frankland und Patterson 702. — Frankland, Wharton und Aston 1347. — Guye 1346. — Hohenemser und Wolffenstein 873, 1348. — Mac Crae 1347. — Purdie und Irvine 881. — Purdie und Pitkeathly 872—873. — Reitter 1346
Structurisomerie: Guye 23. — Freundler 36
Stellungsisomerie: Frankland und Aston 874. — Frankland und Mac Crae 701—702. — Frankland und Wharton 361, 874. — Goldschmidt und Freund 20—21. — Guye 361—362. — Guye und Babel . . 874
Stereoisomerie: Walden 361
Specielle Vergleiche: Aschan: Camphergruppe 210
Ekenstein, van, Jorissen und Reicher: Lactone und Oxysäuren 384
Fischer und Armstrong: Phenyl bei Glucose und Galaktose 1632
Frankland und Aston: Furfuran und aromatische Säuren 1347
Gadamer: Sec. Butylgruppe 1349
Simon: —CO— mit —CH·OH 23
Tschugaew: Aethyl mit Dimethyl 1634
Walden: Nitro mit Acetyl. . . . . 1631—1632
Zelinsky: Aethyl mit Methyl 1638
— —: Cyklohexan mit Cyklohexen 1639
— —: Methyladipinsäure mit Derivaten 1639

Digitized by Google

K. Multirotation

(vgl. auch unten bei **Kohlehydrate**: Birotation).

Brown und Pickering 559. — Freundler 34. — Le Bel 6. — Lowry 867. — Tschugaew 700. — Wyrubow 14—16, 1337

L. Refraction.

Kanonnikow . . . . . 16—17

M. Rotationsdispersion.

Cavallo 359. — Cotton 359. — Gennari 224, 360. — Guye und Jordan 359. — Guye und Melikian 359. — Landolt 13. — Nasini und Gennari 359. — Rimbach 170. — Walden 360. — Winther . . . 357—358, 1627—1631

N. Triboluminescenz.

Andreocci 856—857. — Tschugaew 1337

O. Ionisirung.

Carrara 19. — Carrara und Gennari 19. — Crompton 546—547. — Euler 543. — Freundler 18. — Hoff, van 't 11—12. — Kahlenberg 182—183. — Kipping 1105. — Kowalski und Tomartschenko 1343. — Pommeranz 1625. — Rimbach 170, 868—869. — Traube 542. — Walden 19

Specielle Fälle.

System.

Die **Kohlenwasserstoffe (1), Santonin-Gruppe (8)** und **Alkaloide (10)** sind nach den *empirischen* Formeln geordnet.

Die Derivate **ein-** bis **vierwerthiger Alkohole (2—5)**, die **Kohlehydrate (6)** und die **Terpene (7)** sind nach den *Sauerstoff-Functionen* classificirt:

I. $-OH$; II. $-CHO$; III. $-CO-$; IV. $-CO\cdot OH$

Die Reihenfolge der übrigen Functionen in den Gruppen **2—5** ist:

V. $-SH$; VI. $-SO_2\cdot OH$; VII. $-O\cdot SO_2\cdot OH$

VIII. $-NH_2$; IX. $-NH-$; X. $-N\langle$; XI. $-O\cdot NO_2$

Bei den *Hydroxy*körpern (I) sind zu suchen: die *Halogen-, Anhydroderivate* (*Aether*) und *Ester* von optisch nicht activen Säuren;

Digitized by Google

bei den *Säuren* (IV) die *Salze, Anhydride, Ester, Amide, Nitrile;*

bei den *Oxysäuren* (I+IV) aufserdem die *Acidylderivate* und *Lactone.*

In der **Kohlehydrat-** (6) und **Terpen-Gruppe** (7) sind die Derivate V—VII unter „*Schwefel-*", VIII—XI unter „*Stickstoff*"derivate zusammengefafst; bei den entsprechenden **H**-Verbindungen sind zu suchen die Derivate: $—SO_2·$; —NO; $—NO_2$; bei den **OH**-Körpern die Derivate:

—SH; $—O·SO_2·OH$; $—NH_2$; —NH—; —N ; $—O·NO$; $—O·NO_2$.

Die **Ammonium-** (9), **Sulfin-** und **Thetin-** (12), **Selen-** (13), **Zinn-** (14), **Phosphor-** (15) und **Arsen-** (16) **Verbindungen** sind nach ihren eigenen Typen, die **Naturprodukte** (11) alphabetarisch geordnet.

1. Kohlenwasserstoffe.

Allgemeines.

Drehwerte von Cyklanen und Cyklenen: Zelinsky. 1638—1639

Specielle Fälle.

C_nH_{2n+2}

$C_{10}H_{12}$ Diamyl 172.

C_nH_{2n}

C_6H_{12} Methylpentamethylen 1639.

C_7H_{14} 1) Heptanaphten 1639.
2) Dimethylcyklopentan 1638, 1640.

C_8H_{16} 1) Methyläthylcyklopentan 1638, 1640.
2) Dimethylcyklohexan 1638, 1640.
3) Santoren 957.
s. a. bei Terpenen.

C_9H_{18} Methyläthylcyklohexan 1638, 1640.
s. a. bei Terpenen.

$C_{10}H_{20}$, $C_{12}H_{24}$ } s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-2}

C_6H_{10} Methylcyklopenten 1639, 1640.

C_7H_{12} Methylcyklohexen=Tetrahydrotoluol 1111, 1405, 1640, 1642.
s. a. bei Terpenen.

C_8H_{14} Dimethylcyklohexen 1639.
s. a. bei Terpenen.

C_9H_{16} 1) Methyläthylcyklohexen 1639.
s. a. bei Terpenen.
2) Methyläthylidencyklohexan 1647.

$C_{10}H_{18}$ Menthoncyklohexen 1639.
s. a. bei Terpenen.

$C_{11}H_{20}$ Dimethylisopropylcyklohexen 1639.
s. a. bei Terpenen.

$C_{14}H_{26}$ Dimethyldicyklohexyl 1640.

$C_{20}H_{38}$ s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-8}

$C_{13}H_{18}$, $C_{15}H_{22}$, $C_{20}H_{32}$ } s. bei Terpenen.

$C_{27}H_{46}$ Cholesten 25.

C_nH_{2n-10} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-14} s. bei Terpenen.

Digitized by Google

2. Derivate einwerthiger Alkohole.

—OH

C_nH_{2n+1}

C_5H_{11} Amylalkohole 25, 548, 172, 699, 700, 869, 876, 877, 1074, 1107, 1111, 1349, 1350, 1641.
- Bromid 172.
- Jodid 172, 877, 1350.
- Aether 24, 172, 363, 701, 876.
- Ester 21—25, 172, 175—176, 360, 361, 363, 546, 548, 699, 700, 704, 876, 1350, 1641.

C_nH_{2n-1} s. a. bei Terpenen.

C_6H_{11} Methylcyklopentanol 1639, 1642.
- Jodid 1639, 1643.

C_7H_{13} 1) Dimethylcyklopentanol 1406, 1640.
- Jodid 1640.

2) Methylcyklohexanol 600, 1111, 1405, 1641, 1642.
- Chlorid 1640.
- Bromid 1111, 1406.
- Jodid 599, 1640, 1642.
- Ester 601, 1647, 1648.
- Phenylurethan 613.

C_8H_{15} 1) Allylmethylbutylalkohol 705.

2) Dimethylcyklohexanol 600, 1405, 1406, 1642.
- Jodid 600, 1640, 1642.
- Ester 601.
- Phenylurethan 613.

C_9H_{17} Methyläthylcyklohexanol 1405, 1406, 1643.
- Bromid 1643.
- Jodid 1643.

$C_{10}H_{19}$ 1) Methylpropylcyklohexanol 1406.

2) Methylisopropylcyklohexanol 600, 1406.
- Jodid 600.

C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-7} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-9} s. a. bei Terpenen.

$C_{27}H_{45}$ Cholesterin 25, 560, 878, 1337, 1735, 1751.

C_nH_{2n-11}

$C_{27}H_{43}$ Sitosterin 560, 1752.

C_nH_{2n-13} s. bei Terpenen.

—CHO

C_nH_{2n+1} s. a. bei Terpenen.

C_4H_9 Valeraldehyd 172, 1585.

C_nH_{2n-1} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.

—CO—

C_nH_{2n} s. a. bei Terpenen.

C_5H_{10} Methylcyklopentanon 1115, 1145, 1167, 1406, 1639, 1642.

C_6H_{12} 1) Dimethylcyklopentanon 1406.

2) Methylcyklohexanon 409, 567, 568, 734, 925, 930, 931, 1111, 1115, 1145, 1156, 1405, 1640, 1642, 1647.

C_7H_{14} Dimethylcyklohexanon 1405.

C_nH_{2n-2} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-10} s. bei Terpenen.

Digitized by Google

C_nH_{2n-12} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-22} s. bei Terpenen.

—CO·OH

C_nH_{2n+1} s. a. bei Terpenen.

C_4H_9 Valeriansäure 172, 363, 871, 855, 877, 878, 1111, 1625, 1641.
Salze 363, 855, 877, 1111, 1625.
Ester 25, 172, 363, 546, 701, 878, 1111, 1633, 1703, 1716, 1717.
Amid 1111.
Anilid, Toluide 874, 878.

C_7H_{15} Amylessigsäure 22, 543.
Ester 22, 173.

Amylfettsäureester 1347.

C_nH_{2n-1} s. a. bei Terpenen.

C_6H_{11} Methylcyklopentancarbonsäure 1643.
Chlorid 1643.
Amid 1643.

C_nH_{2n-3} s. a. bei Terpenen.

C_8H_{13} Methylcyklohexenylessigsäure 1647.
Ester 1647.

C_9H_{15} Methylcyklohexanenpropionsäure:
Ester 1647.

$C_{10}H_{17}$ Methylcyklohexenisobuttersäure:
Ester 1648.

C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-7} s. a. bei Terpenen.

C_9H_{11} Methylbenzylessigsäure 1643.
Salze 1643.
Ester 1643.
Chlorid 1643.

C_nH_{2n-9} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-11} s. bei Terpenen.

—SH

Amylmercaptan 1796, 1798.

—O·SO₂·OH

Amylschwefelsäure 19, 1641.

—NH₂

C_nH_{2n+1}

C_4H_9 Butylamin 875, 1349.

C_5H_{11} Amylamin 19, 170, 172.

C_nH_{2n-7}

C_8H_9 Phenäthylamin 411, 878.

C_nH_{2n-9}

C_9H_9 Hydrindamin 878, 953, 957, 1105, 1112, 1339, 1351, 1626, 1644, 1645, 1738.

$C_{10}H_{11}$ Tetrahydronaphtylamin 867, 878, 1106, 1112, 1351.

$C_{11}H_{13}$ Phenoaminocykloheptan 1643, 1644.

—NH—

C_nH_{2n+3}

C_7H_{17} Aethylamylamin 1617, 1641.

$C_{10}H_{23}$ Diamylamin 172, 1617, 1641.

S; N

Butylsenföl 876, 1349.

Butylthioharnstoff 875–876, 1349.

3. Derivate zweiwerthiger Alkohole.

—OH; —OH

C_nH_{2n} s. a. bei Terpenen.

C_3H_8 Propylenglykol 547, 879, 1352.

C_nH_{2n-2} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

Digitized by Google

C_nH_{2n-8} s. a. bei Terpenen.
C_9H_{10} Oxyphenyläthylcarbinol 1625, 1645, 1677.
C_nH_{2n-10} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-12} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-14} s. bei Terpenen.

—OH; —CHO

s. bei Terpenen.

—OH; —CO—

C_nH_{2n-1} s. a. bei Terpenen.
C_6H_{11} Methylcyklohexanolon 1645.
Bromid 1645.
C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-7} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-9} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-11} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-13} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-17} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-19} s. bei Terpenen.

—OH; —CO · OH

C_nH_{2n} s. a. bei Terpenen.
C_3H_4 Milchsäure 39, 163, 173, 364, 370, 385, 548, 705, 825, 875, 880, 1100, 1108, 1113, 1140, 1340, 1352, 1353, 1372, 1373, 1635, 1645, 1646, 1673.
Bacterien, Fermente 385, 1108, 1113, 1353, 1372, 1373, 1645, 1646, 1663.
Salze 173, 364, 705, 706, 825, 1113, 1353, 1635, 1646.
Alkylderivate 174, 705, 706, 880, 883.
Acidylderivate 174, 175, 364, 871, 880.
Ester 16, 23, 174, 175, 359, 363, 364, 547, 706, 880, 881.
Alkylderivatester 174, 705, 706, 881.
Anhydroderivat (Lactid) 117, 1113.
Chlorpropionsäure 871.
Ester 174, 175, 696, 705, 706, 881.
Brompropionsäure 333, 871, 1107, 1113, 1791.
Ester 175, 519, 696, 704, 833, 863, 881, 1633, 1634.
Bromid 863, 881.
Lactylharnstoff 1646.
C_4H_6 1) α-Oxybuttersäure 175, 176, 364, 1646.
Acidylderivate 176, 364.
Ester 175, 364, 704.
Chlorbuttersäure:
Ester 176, 364.
Brombuttersäure:
Ester 176, 364, 519, 833, 1633.
2) β-Oxybuttersäure 1353, 1627.
Salze 1646, 1647.
Anhydrid 1647.
C_5H_{10} Oxycapronsäure = Leucinsäure 548.
C_nH_{2n-2} s. a. bei Terpenen.
C_8H_{14} Methylcyklohexanolessigsäure 1647.
Ester 1647.
C_9H_{16} Methylcyklohexanolpropionsäure:
Ester 1647.
$C_{10}H_{18}$ Methylcyklohexanolisobuttersäure:
Ester 1648.
$C_{17}H_{32}$ Ricinölsäure 25—27, 548.

Digitized by Google

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-8}

C_7H_6 1) Mandelsäure 177, 334, 355, 538, 543, 548, 695, 700, 861, 862, 868, 882, 883, 1108, 1115, 1116, 1337, 1340, 1355, 1356, 1614, 1616, 1648.
Salze 370, 548, 695, 868, 882, 883, 1116, 1356.
Antimonchloridderivat 1648.
Alkylderivate 883, 884.
Formalderivat 1648.
Acidylderivate 177, 696.
Ester 177, 334, 547, 696, 861, 862, 883, 929, 1340, 1355.
Amid 177, 1356.
Nitril 193, 1340.
Phenylchloressigsäure 177.
Chlorid 177.
Ester 177, 547, 706.
Phenylbromessigsäure 177, 696.
Bromid 177.
Ester 177, 333, 696, 706, 883.
2) Methyloxybenzoësäure 364.

C_8H_8 Tropasäure 1107, 1116, 1435, 1741.

$C_{10}H_{12}$ Isopropylphenylchloressigsäure 177.

C_nH_{2n-10} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-12} s. bei Terpenen.

—OH; —NH_2

C_nH_{2n-16}

$C_{14}H_{12}$ Diphenyloxäthylamin 461, 611, 879, 974.

—CHO; —CO—
s. bei Terpenen.

—CHO; CO · OH
s. bei Terpenen.

—CO—; —CO—
s. bei Terpenen.

—CO—; —CO · OH

C_nH_{2n+1} s. a. bei Terpenen.

C_7H_{15} Amylacetessigsäure: Ester 22.

C_nH_{2n-1} s. a. bei Terpenen.

C_6H_9 Methylketopentamethylencarbonsäure 1651.
Salze 1651, 1652.
Ester 1652.
Oxim, Hydrazon 1652.

C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-7} s. bei Terpenen.

—CO · OH; —CO · OH

C_nH_{2n} s. a. bei Terpenen.

C_5H_8 Methylbernstein- = Brenzwein- = Pyroweinsäure 364, 885, 1099, 1107, 1117, 1648, 1866.

C_6H_8 Methylglutarsäure 727, 1648.

C_9H_{10} 1) Trimethylbernsteinsäure 167, 252, 449, 747, 1117, 1815, 1866.
Anhydrid 249, 447, 1117.
Anil 1117.
2) Methyladipinsäuren 49, 53, 54, 178, 251, 408—410, 450, 1398, 1405, 1639, 1642, 1648, 1698.
Ester 178, 359, 545, 548.
Anilid 408, 1404.

C_6H_{12} Amylmalonsäure: Ester 173.

Digitized by Google

C_nH_{2n-2} s. a. bei Terpenen.
C_6H_{10} Hexahydrophtalsäure 254, 604, 768, 863, 886, 1603, 1755.
Anhydrid 886.
C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

—CO · OH; —SH

C_nH_{2n}
C_3H_4 Thiomilchsäure 1646.

—CO · OH; —NH₂

Aminosäuren.

Allgemeines.

Emmerling 1637
Étard 1637
Fischer . . . 864, 865, 1649
Fischer und Bergell 1649
Kutscher 1648
Meyer 1094
Schulze und Winterstein 1649

Specielles.

C_nH_{2n}
CH_2 Aminoessigsäure: Hippursäure 866, 880.
C_3H_4 Aminopropionsäure = Alanin 865, 881, 882, 1108, 1340, 1352, 1353, 1356, 1637, 1649, 1653.
Salze 881, 882.
Ester 1353.
Anhydroderivat 1649.
Acidylderivate 865, 881, 882, 1113, 1649, 1650.
C_3H_6 Aminobuttersäure 163, 1110, 1114, 1354.
C_4H_8 Aminovaleriansäure 1354, 1649.
C_5H_{10} Aminocapronsäure = Leucin 27, 1031, 1114, 1115, 1341, 1354—1356, 1637, 1649—1651.
Ester 1341, 1355.
Anhydroderivate 1031, 1651.
Acidylderivate 1114, 1115, 1354, 1355.
C_nH_{2n-8}
C_7H_6 Phenylalanin 1116, 1356, 1637, 1649, 1650.

—CO · OH; —NH—

C_nH_{2n-1}
C_5H_9 Pyrrolidincarbonsäure 1094, 1354, 1431, 1651, 1653.

—CO · OH; —O · NO₂

C_nH_{2n}
C_3H_6 Nitrooxybuttersäure: Ester 176.

—NH₂; —NH₂

C_nH_{2n}
C_3H_6 Propylendiamin 173.
C_5H_{10} Methylbutylendiamin 548.

—NH; —N=

C_nH_{2n-25}
$C_{21}H_{17}$ Amarin, Isoamarin 642, 880, 1116, 1117.

4. Derivate dreiwerthiger Alkohole.

—OH; —OH; —OH

C_nH_{2n-1}
C_3H_5 Glycerin:
Lecithin 1356.
C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.
C_nH_{2n-7} s. bei Terpenen.

Digitized by Google

—OH; —OH; —CHO

C_nH_{2n-1}

C_3H_3 Glycerinaldehyd 886, 1118, 1369.
Glycerose 178, 1128, 1137, 1357, 1369.
Oxychlorpropionaldehyd 1118.

—OH; —OH; —CO—

C_nH_{2n}

C_3H_4 Dioxyaceton 715, 886.

C_nH_{2n-2} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-12} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-14} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-18} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-20} s. bei Terpenen.

—OH; —OH; —CO·OH

C_nH_{2n-1} s. a. bei Terpenen.

C_3H_4 Glycerinsäure 27, 548, 887, 1118, 1357.
Salze 825.
Aldehydderivate 1357.
Acidylderivate 13, 27—29, 37, 362, 365, 548, 549, 871, 874, 887.
Ester 27—29, 174, 547, 548, 702, 871, 887, 1110.
Amid, Anilid, Toluide 1347, 1357.
Chlormilchsäure 1653.

$C_{17}H_{33}$ Dioxystearinsäure 178, 989, 1057, 1768, 1857, 1858, 1864.
Ester 178.

C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-7} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-9} s. a. bei Terpenen.

C_7H_6 Oxymandelsäure 1625, 1651, 1677.

C_8H_7 1) Phenylglycerinsäure 549, 550, 711, 1461, 1465.
Phenylhydrazid 550.
Phenylbrommilchsäure 550, 887.
Zimmtsäuredichlorid 30, 257.
Zimmtsäuredibromid (Phenyldibrompropionsäure) 30, 31, 260, 321, 1470, 1471, 1572.
2) Oxyatrolactinsäure: Methylderivat 1357.

C_9H_9 Phenyldioxybuttersäure: Phenyldibrombuttersäure 30, 31.

C_nH_{2n-11} s. bei Terpenen.

—OH; —CO—; —CO—
s. bei Terpenen.

—OH; —CO—; —CO·OH
s. bei Terpenen.

—OH; —CO·OH; —CO·OH

C_nH_{2n-1} s. a. bei Terpenen.

C_3H_4 Aepfelsäure 163, 180, 181, 355—357, 360, 365, 366, 371, 543—545, 550, 551, 700, 707, 708, 861, 868, 869, 873, 888—892, 1107, 1118, 1337, 1358, 1359, 1628, 1630, 1631, 1654, 1655, 1669, 1769, 1868.
Salze 181, 360, 363, 364, 370, 371, 543, 544, 550—552, 707, 708, 825, 850, 856, 868, 891, 892, 1118, 1359, 1660.
Anhydroderivate 889, 890.

Digitized by Google

Alkylderivate 181, 551, 707, 872.
Acidylderivate 551, 696, 873, 874.
Ester 178, 179, 181, 359, 363, 365, 546, 547, 551, 707, 871, 890, 892, 1614, 1655, 1817.
Alkylderivatester 181, 364, 365, 707, 874, 893, 894.
Acidoxylester 179, 181, 893, 1346, 1359.
Amid 180, 708, 1656.
Anilid, Toluide, Naphtalide 180, 874, 893.
Benzylimid 551.
Bisphenylhydrazid 1655.
Chlorbernsteinsäure 180, 355—357, 543, 544, 552, 709, 861, 869, 871, 891, 894, 1118, 1654, 1656, 1868.
Anhydrid 180, 709.
Ester 180, 547, 696, 709, 894.
Chlorid 180.
Anil 894, 1233.
Brombernsteinsäure 180, 355, 356, 543—545, 552, 709, 861, 869, 891, 894, 1107, 1654, 1656, 1868.
Ester 180, 182, 696, 709, 1359.
Chlorid 1359.
Monoamid 182, 552.

C_3H_6 1) Methyläpfelsäure 769, 895, 896.
2) Oxyglutarsäure 764, 1119.
Chlorglutarsäure 1119.

C_5H_8 Hydroxysäure aus Pilopinsäure (*Lacton*) 1433.

C_6H_{11} Hydroxysäure aus Homopilopinsäure (*Lacton*) 1433.

C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-9} s. a. bei Terpenen.

C_9H_8 Phenylitamal-, Phenylparaconsäure (*Lacton*) 1218, 1655, 1656, 1815.

—OH; —CO·OH; —SO_2·OH

C_nH_{2n-1}

CH Sulfoglykolsäure: Chlorsulfoessigsäure 1657.

—OH; —CO·OH; —NH_2

C_nH_{2n-1}

C_2H_5 Serin, Isoserin 1652—1654.

C_nH_{2n-9}

C_9H_7 Tyrosin 865, 884, 885, 1356, 1358, 1637, 1649, 1650, 1653.

—OH; —CO·OH; —NH—

C_nH_{2n-2}

C_4H_6 Oxypyrrolidincarbonsäure 1649, 1653.

—CO—; —CO—; —CO·OH

s. bei Terpenen.

—CO—; —CO·OH; —CO·OH

s. bei Terpenen.

[—CO·OH]$_3$

s. bei Terpenen.

—CO·OH; —CO·OH; —NH_2

C_nH_{2n-1}

C_2H_3 Aminobernstein-=Asparaginsäure 31, 170, 356, 365, 366, 544, 552, 709, 865, 894, 895, 1359, 1360, 1465, 1637, 1656, 1751, 1862.
Salze 552.
Ester 31.
Acidylderivate 31, 865, 894, 895, 1119.

Digitized by Google

Monoamid = Asparagin 31, 170, 182, 365, 366, 552, 709, 855, 895, 1119, 1337, 1360, 1391, 1657, 1667.
Diamid 1657.
Imid 366.
Polyaspartsäuren 552, 709, 1119.

C_5H_8 1) Glutaminsäure 31, 355, 700, 778, 865, 896, 1119, 1637, 1652, 1657, 1751.
Ester 1360.
Glutamin 366, 896.
Pyroglutaminsäure 31, 182.
2) Homologes Asparagin 32.

$[-CO\cdot OH]_2$; $-O\cdot NO_2$
Nitroäpfelsäureester 1631, 1655.

$-CO\cdot OH$; $-SH$; $-NH_2$
Cystein 1654.
Benzylcystin 178.

$-CO\cdot OH$; $-SO_2\cdot OH$; $-NH_2$
Cysteïnsäure 1654.

$-CO\cdot OH$; $-NH_2$; $-NH_2$
Diaminocapronsäure = Lysin 970, 1637, 1652.
Ornithin 888, 1358, 1652.
Arginin 415, 416, 888, 1196, 1358, 1637, 1649, 1652, 1751.

5. Derivate vierwerthiger Alkohole.

$-OH$; $-OH$; $-OH$; $-OH$

C_nH_{2n-2}

C_4H_6 Erythrit 187, 188, 378, 709, 714, 897, 1119, 1120, 1360—1362, 1374, 1657, 1664, 1670, 1856.
Aetherderivate 187, 188, 897, 1360, 1362.
Acidylderivate 378, 709, 1119, 1360, 1374, 1657.
Selenylderivate 1657, 1856.

C_5H_8 Pentaerythrit 188, 379, 1657.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

$-OH$; $-OH$; $-OH$; $-CHO$

C_nH_{2n-2}

C_5H_4 1) Erythrose 897, 898, 1128, 1360—1362, 1369.
2) Threose 1361, 1362, 1375.

C_4H_6 1) Methyltetrose 366, 367, 1657, 1658, 1674.
2) Metasaccharopentose 1675.

$-OH$; $-OH$; $-OH$; $-CO-$

C_nH_{2n-1}

C_5H_8 Erythrulose 1120, 1657.
C_4H_7 Pentantriolon 1657, 1675.

C_nH_{2n-3} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-5} s. bei Terpenen.

$-OH$; $-OH$; $-OH$; $-CO\cdot OH$

C_nH_{2n-2} s. a. bei Terpenen.

C_5H_4 Trioxybutter- = Erythronsäure 897, 1361, 1362, 1665.

C_4H_6 Methyltetronsäure:
Salze 1658.
Lacton 1658.
Phenylhydrazid 1658.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-6} s. bei Terpenen.

Digitized by Google

C_nH_{2n-10}

C_6H_2 Gallussäure 142, 370.
Gerbsäure 185, 371.
Tannin 185, 372, 545, 697, 703, 969.

$[-OH]_2$; $[-CO-]_2$

s. bei Terpenen.

$[-OH]_2$; $-CO-$; $-CO\cdot OH$

s. bei Terpenen.

$[-OH]_2$; $[-CO\cdot OH]_2$

C_nH_{2n-2} s. a. bei Terpenen.

C_3H_2 1) Weinsäure 170, 171, 182, 183, 334, 366—370, 538, 543, 552, 553, 700, 701, 709—711, 713, 770, 817, 849, 855, 861, 870, 873, 875, 898, 900, 902, 1108, 1109, 1121, 1125, 1126, 1337, 1362, 1363, 1575, 1628—1631, 1637, 1655, 1658, 1659, 1664, 1866, 1868.

2) Traubensäure 183, 367, 516, 543, 544, 553, 710, 711, 849, 855, 898, 1121, 1659, 1662.

3) Mesoweinsäure 516, 553, 710, 711, 771, 1575, 1659.

Salze 33, 182, 183, 367, 369, 370, 553, 554, 701, 709, 710, 868, 898—900, 1110, 1116, 1121, 1125, 1362—1364, 1628—1631, 1643. 1644, 1659, 1660, 1669, 1739, 1740, 1748.

Tartromalate 1125.

Alkylderivate 367, 554, 711, 872, 901, 1125, 1364, 1365.

Aldehydderivate 1365, 1661, 1662, 1815, 1816.

Acidylderivate 184, 367, 554, 871, 1125, 1126, 1345, 1366.

Anhydrid 35, 1366, 1509, 1574.

Ester 18, 24, 33, 34, 183, 184, 334, 359, 543, 547, 695, 701, 702, 711, 871, 900, 1100, 1125, 1126, 1340, 1342, 1344, 1347, 1364, 1582, 1614, 1628, 1629, 1632, 1635, 1660, 1661.

Metallderivate 368, 1364, 1661.

Alkylderivate 184, 873, 901, 1125, 1344, 1365.

Acidylderivate 33, 35, 36, 37, 184, 185, 361, 362, 554, 711, 871, 900, 1125, 1126, 1347, 1364, 1366, 1626, 1661, 1662.

Chloräpfelsäureester 185, 711.

Bromäpfelsäureester 185.

Amide 553, 1365.

Imide 367, 368, 370, 371, 553, 555.

Anilide, Toluide 874, 901, 1126.

Phenylhydrazid 1662.

C_nH_{2n-4} s. a. bei Terpenen.

$-OH$; $[-CO\cdot OH]_3$

C_nH_{2n-2} s. a. bei Terpenen.

C_3H_4 Citronensäure 196, 334, 371, 538, 605, 1341, 1366, 1669.

Digitized by Google

Salze 825, 1341, 1366.
Ester 384, 518, 1708.

C_nH_{2n-4} s. bei Terpenen.

C_nH_{2n-10} s. bei Terpenen.

—OH; [—CO·OH]$_2$; —O·NO$_2$

Nitroweinsäureester 1632, 1662, 1663.

6. Kohlehydratgruppe.

Allgemeines.

Bibliographie und Historisches.

Seite

Brühl, Hjelt, Aschan: Pflanzenglykoside 1127
Fischer: Ueberblick über die Synthese etc. 37
Maquenne: Les sucres etc. 901
Rijn, van: Glykoside. . . 1126
Seegen: Zuckerbildung etc. 1126
Simon: Uebersicht etc. . . 185
Stone: Neuere Publicationen etc. 37
Tollens: Handbuch . . . 186
Venturoli: Degli Zuccheri etc. 1663

Vorkommen, Bildung.

Blumenthal und Mayer. 906
Bornträger 1669
Champenois 1370, 1669
Dubat. 1370
Feilitzen und Tollens . 556
Fränkel 905
Grüss 1667
Grund. 1669
Langstein. 1374
Lépine und Boulud. . . 1370
Liénard 1669
Lippmann. 1666
Mayer. 906
Mazé 1668
Müller und Seemann . . 906
Neuberg. 1371
Neuberg und Wolff . . 1370
Sablon 1669
Tanret 1671
Zanotti 902

Nomenclatur.

Seite

Lespieau . . . . . 229.

Theoretisches.

Bruyn. 186
Bruyn und Ekenstein 188—189, 1663
Fischer 189

Birotation

(vgl. oben II. K: *Multirotation*).

Brown und Pickering . 559
Bruyn und Ekenstein. . 188
— und Leent. 40
Crompton 700
Gernez 40
Levy 192
Lippmann. 362
Lowry 867
Müller 40
Osaka 1127
Simon. 1377
Simon und Bénard . . . 1382
Tanret 186, 362, 372
Trey 186, 555

Refraction.

Stolle. 1367
Strohmer 1367

Magnetische Drehung.

Perkin sen. 1367, 1664

Bestimmungen.

Andrlik 557
Brown, Morris, Millar. 558
Chalmot. 40
Clowes 902

Digitized by Google

Seite

Defren 386
Duyk 1370
Elion 386
Hilger und Rothenfusser 1670, 1671
Jolles 1370
Kjeldahl 189
Krug 1671
Lehmann 558
Meunier 1370
Neuberg 902, 1369, 1670
Neumann 902
Ost 189
Prölss 1337
Raimann 1370
Riegler 1370
Rolfe und Faxon 559
Schulze 1671
Sollmann 1370
Stolle 1368
Tanret 1664
Tarulli 386
Tarulli und Cubeddu . . 386
Tollens 40
Tolmann 1670
Utz 1370
Weisberg 386

Synthesen.

Fischer und Armstrong 1379, 1663, 1664, 1666
Walter 1664

Reactionen.

Arnold und Behrens . . 1671
Berthelot und André . 377, 557
Böttinger 188
Bräutigam 1368
Bruyn und Ekenstein 188, 557, 904—905
Bruyn und Leent 374
Chalmot 189
Clowes und Tollens . . 903
Councler 187
Cross, Bevan und Smith 713

Seite

Davidis 377
Ekenstein und Bruyn 375—376, 1663
Ekenstein, Jorisen und Reicher 384
Fenton 713
Fenton und Gostling . 714, 1369
Fischer . . . . . 186—187
Fischer und Armstrong 1664, 1665
Fischer und Jennings . 43
Framm 378
Hale 1667
Henderson 378
Herzog 904
Hilger und Rothenfusser 1670, 1671
Hjelt 385
Kahlenberg und Schreiner 378
Kremann 1665
Lawrence 374
Lintner 384
Morell und Crofts . 905, 1128
Neuberg . . . 902, 1128, 1670
Neumann 902
Oshima 1666
Ruff und Ollendorff . . 902
Salkowski und Neuberg 1665
Schulz und Tollens . . . 188
Spein 187
Tanret 188
Weber und Tollens . . . 712
Will und Lenze . . . 712—713
Young 713

Inversion.

Cohen . . . . . 1367—1368
Coppadoro 1368
Donath 39
Duclaux 199
Euler 1368
Fischer und Lindner . . 190
Gillot 1368
Henri 1368

Digitized by Google

Seite

Kahlenberg, Davis und Fowler 901
Kullgren 1666
Long 377
Magnanini und Venturi 1667
Oshima 1666
Palmaer 557
Rothmund 557
Seele 1128
Stiepel 379

Bacillen, Bacterien, Enzyme, Fermente, Gährung.

Ahrens 1663
Albert 905
Babcock und Russel . . 1129
Bendix 1129
Bertrand . . 382, 714, 716, 905
Bourquelot 197, 1667
Brown und Pickering . 559
Buchner 558, 1130
Buchner und Rapp 715, 905, 1372
Clemm 1667
Cremer 905
Dienert 1129, 1681
Dubourg 905
Effront 905
Emmerling 385, 905, 1129, 1371, 1663
Emmerling und Reiser . 1668
Feilitzen und Tollens . 556
Fischer . . . . . 38—39, 70, 189, 683, 865, 1667
Fischer und Armstrong 1665, 1666, 1689
Fischer und Lindner . . 190
Fischer und Thierfelder 38, 70
Gayon und Dubourg . . 1372
Grimbert . . . 385, 1353, 1373
Grüss 1692
Harden 1372
Henri 1667
Hiepe 197
Hill 715
Kalanthar 715

Seite

Knecht 1372
Leeds 386
Ling und Davis 1688
Lintner und Kröber . . 197
Mac Fadyen, Morris und Rowland 1130
Mazé 1668
Mohr 1667
Oppenheimer 1127
Peré 39
Prescott-Effront . . . 1663
Prior 189
Roux 905
Salkowski 189
Salkowski und Neuberg. 1665
Schardinger 1687
Société anonyme etc. . . 1353
Stern 1140
Sullivan 715, 717
Tanret 385
Thibaut und Herzog . . 1667
Went 1378
Winther 171
Wroblewski 905

Physiologisches.

Bockorny 1974
Charrin und Brocard . . 1669
Fischer und Niebel . . . 190
Mazé 901, 1668
Merck 555
Münch 1129
Nagano 1669
Neuberg und Wohlgemuth 1373, 1375, 1668
Reach 1669
Rosenfeld 1128
Vaudin 1669

Specielle Fälle.

Die Aetherderivate (synthetische Glukoside), die Ester-, Halogen-, Schwefel- und Stickstoffderivate sind, soweit sie nicht bei den Stamm-

Digitized by Google

körpern besonders citirt sind, bei den Stammkörpern selbst zu suchen.

Monosen.

Derivate fünfwerthiger Alkohole.

$[-OH]_5$

s. a. bei Terpenen.

C_5-Reihe

1) Adonit 188, 1670.
2) Arabit 714, 906, 1132, 1374, 1375, 1668, 1673, 1674.
3) Lyxit 380.
4) Xylit 714, 1670.

C_6-Reihe

1) Quercit 192, 381, 478, 1337, 1603.
2) Rhamnit 902, 1374.

$[-OH]_4$; $-CHO$ bezw. $-CO-$

s. a. bei Terpenen.

C_5-Reihe

Pentosén 40, 190, 380, 385, 389, 556, 713, 906, 1130, 1372, 1373, 1669, 1672, 1692.
Anhydroderivate(Pentosane) 40, 190, 556, 715, 906, 1130, 1131, 1373, 1374, 1671, 1672, 1691, 1692.
1) Apiose 1376, 1672.
2) Arabinose 42, 43, 186, 190, 191, 362, 372, 378, 379, 385, 557, 712, 714—716, 898, 902, 905—907, 915, 1127, 1129, 1131, 1135, 1361, 1369, 1370, 1372—1375, 1665, 1668—1674, 1679, 1681, 1692.
Metallderivat 1130.
Anhydroderivat: Araban 40, 1672, 1692.
Aetherderivate 42, 43, 187, 188, 291, 1375.
Acidylderivate 1375, 1673.
Halogenderivate 191, 1375, 1673.
Schwefelderivate 375, 1131.
Stickstoffderivate 190, 375—377, 712, 898, 902, 905, 907, 1131, 1665, 1670, 1673.
3) Formose 1128, 1129, 1369, 1670, 1672.
4) Lyxose 380, 1128, 1132, 1136, 1369, 1376.
5) Riboketose 1674.
6) Xylose 186, 190, 191, 362, 373, 385, 714, 902, 1120, 1127, 1129, 1131, 1135, 1361, 1372, 1374, 1669, 1671, 1673, 1678.
Metallderivate 1130.
Anhydroderivate:
Holzgummi 191, 192, 713.
Xylan 1375, 1673, 1675.
Aetherderivate 191, 908.
Acidylderivate 191.
Halogenderivate 191.
Stickstoffderivate 41, 191, 376, 556, 712, 902, 908, 1131, 1132, 1665, 1674, 1678.

C_6-Reihe

1) Fucose 1131, 1666, 1674.
2) Isorhamnose 379, 380.
3) Isorhodeose 1674.
4) Methylaldopentose 1698.
5) Rhamnose 40, 191, 362, 366, 372, 714, 716, 720, 905, 910, 915, 1127—1129, 1132, 1135, 1144, 1337, 1376, 1391, 1392, 1674, 1694, 1695.
Anhydroderivate 372.
Aetherderivate 187, 1674.
Schwefelderivate 374, 375.
Stickstoffderivate 191, 375, 376, 712, 908, 1132, 1665, 1674.
6) Rhodeose 1132, 1133, 1376, 1674.

$[-OH]_4$; $-CO \cdot OH$

s. a. bei Terpenen.

C_5-Reihe

1) Arabonsäure 385, 714, 907, 1375, 1668, 1673.
2) Lyxonsäure 380, 381, 1132, 1674.

Digitized by Google

3) Xylonsäure 380, 902, 903, 1375, 1674.

C_6-Reihe
1) Isorhamnonsäure 379.
2) Isorhodeonsäure 1674.
3) Isosaccharinsäure 384, 1657, 1675.
4) Metasaccharinsäure (*Lacton*) 1675.
5) Parasaccharinsäure (*Lacton*) 1675.
6) Rhodeonsäure 1674.
7) Saccharinsäure 384, 556, 712.

C_7-Reihe
Chinasäure 543, 908, 1194, 1337, 1376, 1675.

$[-OH]_3$; —CHO; —CO—
Arabinoson 905.

$[-OH]_3$; $[-CO \cdot OH]_2$
1) Trioxyglutarsäure 41, 907, 1603, 1674, 1675.
2) Xylotrioxyglutarsäure 191, 380, 1132.

Derivate sechswerthiger Alkohole.

$[-OH]_6$

C_6-Reihe
1) Dulcit 693, 714, 908, 915, 1128, 1133, 1376, 1377, 1670.
Aetherderivate 187, 556, 902, 904.
Acidylderivate 712, 1133.
2) Idit 194, 195, 904, 1135, 1138.
3) Inosit 11, 166, 188, 195, 211, 385, 556, 863, 1601, 1684.
Aetherderivate: Pinit, Quebrachit 385.
4) Isodulcit 186, 194, 385, 693.
5) Mannit 41, 543, 693, 714, 1128, 1129, 1133, 1372—1374, 1377, 1664, 1671, 1675, 1690.
Metallderivate 908, 1377.
Aetherderivate 188, 902, 1133.
Acidylderivate 378, 716, 1374, 1377, 1676.
Halogenderivat 1676.
Phosphorderivat 1676.
6) Sorbit 188, 382, 714, 716, 717, 902, 905, 908, 1128, 1137, 1138, 1337.
7) Talit 41.

C_8-Reihe
Oktit 717.

$[-OH]_5$; —CHO

C_6-Reihe
1) Galaktose 42, 186, 189, 193—195, 362, 373, 374, 376, 378, 387, 556, 557, 714, 902, 905, 910, 915, 1127—1129, 1135, 1138, 1141, 1337, 1367, 1369, 1370, 1372, 1383, 1632, 1664, 1667, 1669, 1670, 1676, 1681, 1685, 1690, 1692.
Anhydroderivat: Galaktan 1129, 1671, 1692.
Aetherderivate 42, 187, 188, 716, 910, 1383, 1384, 1632, 1681, 1682.
Acidylderivate 1383, 1384, 1681, 1682.
Halogenderivate 914, 1379, 1380, 1383, 1681, 1682, 1685, 1686.
Schwefelderivate 374, 375.
Stickstoffderivate 194, 374—376, 910, 1384, 1391, 1665, 1667, 1670, 1683, 1685.
2) Glucose (Dextrose, Traubenzucker) 42—45, 186, 188, 190, 192, 193, 198, 229, 288, 362, 373, 376—378, 381, 382, 385—387, 555, 557—559, 712, 714—717, 868, 902, 904, 906, 908, 909, 1127—1130, 1133—1135, 1137,

Digitized by Google

1138, 1143, 1345, 1368—1372, 1376, 1377, 1390, 1392, 1665—1667, 1670, 1671, 1676, 1679, 1681, 1687, 1688, 1693—1695.
Metallderivate 904.
Anhydroderivate: Glucosan 44, 713.
Aetherderivate 39, 42, 43, 186, 187, 190, 192, 288, 865, 902, 914, 1129, 1134, 1371, 1378, 1379, 1387, 1668, 1676.
Acidylderivate 166, 188, 1378—1380, 1666, 1677, 1678, 1687, 1694.
Halogenderivate 43, 381, 914, 1379—1381, 1664, 1678.
Schwefelderivate 190, 374, 375, 489.
Stickstoffderivate 42, 45, 192, 193, 375—377, 381, 385, 712, 716, 717, 902, 906, 909, 1134, 1138, 1370, 1371, 1381—1383, 1391, 1665, 1670, 1671, 1673, 1678—1681, 1829.
Phosphorderivat 1681.

3) Gulose 1135, 1137.

4) Idose 194, 1138.

5) Mannose 189, 193, 229, 374, 376, 382, 557, 713, 714, 908, 1128, 1129, 1133, 1135, 1138, 1141, 1144, 1370, 1372, 1377, 1665—1667, 1669, 1676, 1684.
Anhydroderivat: Mannan 1675.
Aetherderivate 188, 193, 382, 1133.
Schwefelderivate 374.
Stickstoffderivate 193, 374—376, 382, 713, 1138, 1665, 1676.

$[-OH]_5$; —CHO bezw. —CO—

C_6-Reihe

1) Chitose 42.
2) Dulcose 1377.
3) Galtose 557.
4) Glutose 557.
5) Hedarose 910.
6) Invertzucker 196, 557, 558, 718, 911, 1368, 1370, 1666, 1669, 1670.
7) Lycerose 910.
8) Morfose 910.

$[-OH]_5$; —CO—

s. a. bei Terpenen.

C_6-Reihe

1) Akrose 910, 1118, 1137, 1670, 1684.
2) Fructose (Fruchtzucker, Lävulose) 42, 188, 189, 193, 194, 375—378, 385, 386, 555, 557—559, 713, 897, 905, 1127, 1128, 1130, 1133, 1135, 1136, 1138, 1367, 1369, 1372, 1379, 1388, 1664, 1665, 1667, 1669—1671, 1676, 1683, 1684, 1691.
Metallderivate 1136.
Aetherderivate 187, 188.
Stickstoffderivate 377, 713, 910, 1665, 1670, 1683, 1684.
3) Sorbose (Sorbinose) 374, 382, 713, 714, 716, 905, 1135, 1137, 1138, 1369, 1372.
Sorbosebakterium 714, 879, 905, 1352, 1673.
Stickstoffderivate 374, 713, 908, 1137, 1684.
4) Tagatose 557, 905, 1137, 1138, 1684.

$[-OH]_5$; —CO·OH

C_6-Reihe

1) Chitonsäure 42.
2) Galaktonsäure 194, 195, 714, 902, 910—915, 1132, 1136, 1682.
3) Galonsäure 1383.
4) Gulonsäure 385, 903, 1135.
5) Gluconsäure 384, 714, 716, 902, 903, 909, 1382, 1690.

Digitized by Google

6) Idonsäure 194, 903.
7) Mannonsäure 384, 385, 902, 903.

C_7-Reihe
Rhamnohexonsäure 41, 385, 712.

[—OH]$_4$; —CHO; —CO—
1) Glucoson 905, 910, 1665.
2) Mannoson 1665.

[—OH]$_4$; —CHO: —CO·OH
s. a. bei Terpenen.
Glucuronsäure 384, 909, 913, 1134, 1135, 1371, 1383, 1678, 1679, 1697.

[—OH]$_4$; —CO—; —CO·OH
Oxygluconsäure 909, 1128, 1369.

[—OH]$_4$; [—CO·OH]$_2$
1) Idozuckersäure 194.
2) Isozuckersäure 44.
3) Mannozuckersäure 385, 696.
4) Norisozuckersäure 44, 1370, 1371, 1384, 1431.
5) Schleimsäure 41, 384, 367, 370, 385, 696, 712, 1136, 1370, 1384, 1816.
6) Taloschleimsäure 41.
7) Zuckersäure 384, 385, 696, 903, 1370, 1431.

Derivate siebenwerthiger Alkohole.

[—OH]$_7$
1) Galaheptit 195.
2) Glucoheptit 187.
3) Perseït 714, 904.
4) Volemit 195, 714, 1685.

[—OH]$_6$; —CO—
1) Galaheptose 195.
2) Glucoheptose 189, 195, 713, 1684, 1685.

[—OH]$_6$; —CO·OH
1) Chitoheptonsäure 1680.
2) Galaheptonsäure 194, 195.
3) Glucoheptonsäure 385, 556, 712, 903—904, 1680.

[—OH]$_5$; [—CO·OH]$_2$
1) Heptanpentoldisäure 194, 196.
2) Pentaoxypimelinsäure 1680.

Derivate achtwerthiger Alkohole.

[—OH]$_8$
Galaoktit 195.

[—OH]$_7$; —CHO
Galaoktose 195.

[—OH]$_7$; —CO·OH
Galaoktonsäure:
Lacton 195.

Biosen, Disaccharide.

Cellobiose = Cellose 1387.
Galaktoarabinose 1138.
Galaktosidogalaktose 1664, 1666, 1686.
Galaktosidoglucose 1664, 1666, 1686.
Gentiobiose 1388, 1667, 1689, 1690.
Glucosidogalaktose 1664 1666, 1685.
Isolactose 1666, 1685.
Isomaltose 45, 46, 198, 383, 560, 912, 1387.
Lactose (Milchzucker) 40, 45, 197, 362, 373, 376, 378, 385, 386, 556, 559, 715, 868, 904, 905, 911, 1127, 1129, 1141, 1337, 1367, 1369—1371, 1373, 1384, 1385, 1664, 1666, 1668, 1669, 1687, 1688.
Acidylderivate 1687, 1688.
Halogenderivate 1386, 1664, 1687, 1688.
Stickstoffderivate 197, 375, 376, 713, 1387.
Maltose 40, 45, 186, 190, 197, 199, 376—378, 386, 557—559, 715, 717, 904, 912, 1127, 1128, 1130, 1135, 1367, 1372, 1373, 1386, 1387, 1664—1668, 1688, 1689, 1691, 1692.
Anhydroderivat 40.
Aetherderivate 1387, 1689.

Digitized by Google

Acidylderivate 197, 1386, 1387, 1689.
Halogenderivate 1386, 1689.
Stickstoffderivate 197, 376, 713, 912, 1387, 1689.
Melibiose 198, 376, 385, 715, 904, 912, 1664—1666, 1686, 1690.
Saccharose (Rohrzucker) 44, 45, 188, 196, 377—379, 555, 557—559, 715, 717, 718, 901, 910, 911, 1128, 1130, 1139, 1140, 1343, 1367—1373, 1384—1386, 1616, 1631, 1664, 1668, 1670, 1686, 1687, 1690.
Metallderivate 1687.
Acidylderivate 1386, 1666, 1687.
Halogenderivate 1386.
Stickstoffderivate 558, 713.

Triosen.

Gentianose 719, 1388, 1667, 1690.
Manninotriose 1671, 1690, 1691.
Melitriose 441, 713, 1690.
Raffinose 198, 558, 713, 715, 1128, 1140, 1372, 1373, 1388, 1690.
Rhamninose 915, 1132.
Stachyose 1690.

Tetrose.

Manneotetrose 1671, 1690, 1691.

Polysaccharide.

Achroodextrin 45, 46, 199, 384, 1691, 1692.
Amylodextrin 45, 199, 1691, 1692.
Amylogen 1691.
Cellulose 45, 198, 388, 714, 718, 902, 913, 914, 1142, 1369, 1373, 1389, 1663, 1671, 1692.
Metallderivate 1389.
Aetherderivate 198, 1692.
Acidylderivate 913, 1389.
Stickstoffderivate 913, 914, 1389, 1692.
Dextrin 45, 199, 378, 912, 1142, 1369, 1370, 1373, 1388, 1389, 1691, 1692.
Erythrodextrin 45, 46, 199, 1388.
Glykogen 46, 715, 905, 1128, 1129, 1369, 1390, 1667, 1668, 1693.
Grenzdextrin 1691.
Hefegummi 1666.
Holzgummi 191, 192, 713.
Hydralcellulose 913.
Hydrocellulose 1389, 1692.
Inulin 912, 1142, 1369, 1373.
Invertin 187, 190, 1368, 1371, 1666, 1667, 1690, 1691.
Lävulomannan 1141.
Lignocellulose 198, 199.
Maltodextrin 560, 912, 1691.
Mannogalaktan 1141.
Oxycellulose 45, 198, 718, 913, 1142, 1389.
Pachymose 198.
Paraisodextrin 198.
Pektine 720, 915, 970, 1389.
Stärke 45—46, 188, 198, 199, 378, 388, 558—560, 713, 714, 718, 912, 913, 1141, 1371, 1373, 1388, 1667, 1668, 1671, 1691, 1692.
Acidylderivate 913, 1388.
Halogenderivate 1691.
Stickstoffderivate 713.
Traganth 111, 1142, 1374, 1389.
Tragantose 1374.

Glucoside (natürliche).

Die Alkyl-, Phenyl-, Aldehydo-, Ketonderivate sind im Vorhergehenden bei den Stammsubstanzen zu suchen.

Allgemeines.

Fischer und Armstrong 1379
Ryan und Mills 1390

Einzelne Verbindungen.

Aloine 1693
Amygdalin 193, 884, 1390, 1627, 1668
Apigenin 1143, 1390
Apiin 1143, 1376, 1390
Aucubin 1694
Barbaloin 1693, 1694
Chinovin 1143
Convicin 387

Digitized by Google

	Seite
Convolvulin	43, 1143
Coriamyrtin	1144
Curangin	914
Dhurrin	1694
Digitalin und Verwandte	387, 388, 719, 914, 915, 1390—1391
Dregeaglucosid	1694
Euxanthinsäure	384, 1391
Filixgerbsäure	1143
Frangulin	1693
Gratiolin	1694
Hederin	910, 915
Helicin	1391, 1625, 1694
Hesperidin	1143
Homonataloin	1694
Isobarbaloin	1694
Jalapin	1391
Myricitrin	1674, 1694
Ononisglucoside	1694
Osyritrin	1391
Ouabain	719
Oxyanthrachinonglucosid	1694
Oxyapinmethyläther	1143
Picein	44
Pikrotoxin	719
Plumierid	915, 1143
Quercetin	291, 1392
Robinin	1391
Rutin	1392
Salicin	44, 1694
Saligrin	1694
Salinigrin	1143
Saponarin	1695
Sinigrin	388, 560
Solanein	1695
Solanidin	1695
Solanin	1143, 1695
Strophanthidin	1143, 1695
Strophanthin	1143, 1694, 1695
Tutin	1144
Violaquercitrin	1391
Xanthorhamnin	915, 1143

7. Terpene und Campher.

Allgemeines.

Bibliographie.

	Seite
Askinson, Fabrikation etc.	1144
Baeyer, Gutachten im Jononprocefs	916
Charabot, Parfums artificels	916
—, Bildung etc.	1144—1145
—, Dupont und Pillet, Huiles essentielles etc.	916
Dieterich, Analyse der Harze etc.	916
Gildemeister und Hoffmann, Aetherische Oele	916
Heusler, Terpene	389
Jaubert, Matières odorantes artificielles	1144
Klimont, Synthetische und isolirte Aromatica	916
Liotard, Huiles essentieles	1144, 1393
Parry, Chemistry of Essential Oils	916
Roure-Bertrand Fils, Berichte	916, 1144, 1393, 1705
Schimmel & Co., Berichte etc.	47, 199, 389, 560, 721, 916, 1146, 1393, 1698

Vorkommen.

Aetherische Oele, Balsame und Harze . 46—50, 199—200, 389, 407—409, 560—561, 721—723, 916, 919—921, 1146—1149, 1393—1397, 1698—1701.

Systematik.

Meyer, Jacobson, Harries	1695

Nomenclatur.

Bredt und Rübel	740
Knövenagel	560

Digitized by Google

Seite
Semmler 1145
Wallach 721, 1145

Physikalisches.

Biltz 721
Brühl 917
Perkin sen. 1696, 1697

Ortsbestimmungen.

Baeyer 46, 200, 202, 206, 390, 728—730, 917, 929

Reactionen.

Baeyer und Villiger . . 917
Reychler 393
Sabatier und Senderens 1392
Semmler 1392
Speranski. 1698
Wallach. 407, 918
Zelinsky und Zelikow . 1392

Physiologisches.

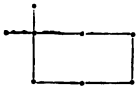
Fromm und Hildebrandt 1393
— und Clemens. 1697
Hildebrandt. 1697

Specielle Fälle.

Kohlenwasserstoffe.

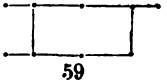
C_nH_{2n}

C_8H_{16} Dihydrolaurolen, Dihydroisolaurolen 1420, 1425.



C_9H_{18} 1) Hexahydropseudocumol

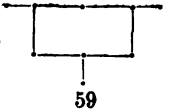
1)



59

2) Hexahydromesitylen

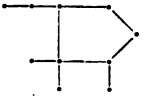
2)



59

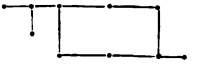
$C_{10}H_{20}$ 1) Campholane 1731

1)



2) Menthan, Hexahydrocymol

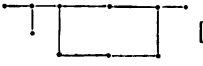
2)



54, 205, 566, 930, 1155, 1392, 1394.

3) Tetrahydrofenchen 209

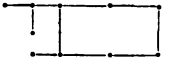
3)



[?]

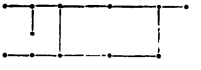
4) Tetrahydropinen 209

4)



[?]

$C_{12}H_{24}$ Aethylmenthan 1404



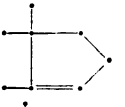
C_nH_{2n-2}

C_7H_{12} Tetrahydrotoluol, Methylcyklohexen 1111, 1405, 1640, 1642.

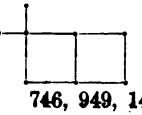
C_8H_{14} 1) Dimethylcyklohexen 1369, 1495.

2) Isolaurolen

2)



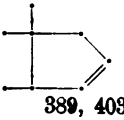
oder



746, 949, 1424, 1425.

3) Laurolen

3)

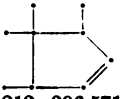


oder

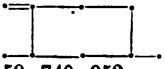
389, 403, 746, 1177, 1425.

Digitized by Google

C_9H_{16} 1) Campholene

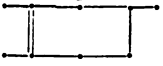
1a) 

213, 396,571, 631.

1b) 

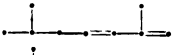
59, 740, 953.

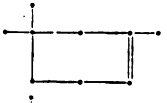
2) Isocampholen 59

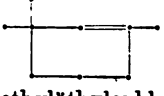
2) 

3) Isogeraniolen (A) 1150; (B) 917, 918, 924.

4) Cyklogeraniolen: α-(C); β-(B) 1152, 1709

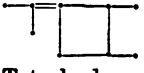
A. 

B. 

C. 

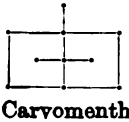
5) Methyläthylcyklohexen 1405, 1639.

6) Pulegen 1709

 [?]

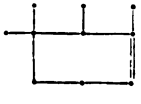
Tetrahydropseudocumol s. Campholen.

$C_{10}H_{18}$ 1) Borneolhydrocamphen, Camphan 940, 941, 1162, 1165, 1173, 1412, 1719, 1729.

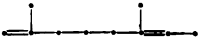
1) 

Carvomenthen s. Menthene.

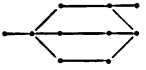
2) Cyklodihydromyrcen

2)  1397.

3) Dihydromyrcen 1397.

3) 

4) Hydrocamphen 56, 58, 393, 1159, 1164.

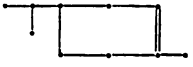
4) 

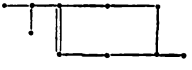
5) Isodihydrocamphen 1162.

Menthene:

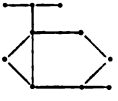
6) Carvomenthen 927.

7) Menthomenthen 53, 54, 204, 205, 394, 564, 566, 732, 733, 928, 930, 1155, 1392, 1394, 1402, 1706—1708.

6) 

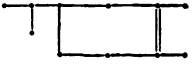
7) 

8) Salven 1713.

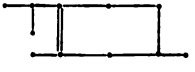
8)  [?]

$C_{11}H_{20}$ 1) Dimethylisopropylcyklohexen 1405, 1639.

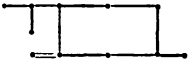
2) Homocarvomenthen 1704.

2)  [?]

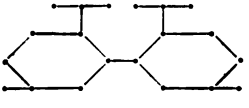
3) Homomenthen 1709.

3)  [?]

4) Methenmenthan 1404.

4) 

$C_{20}H_{38}$ Dimenthyl 1403, 1404.



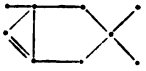
Digitized by Google

C_nH_{2n-4}

C_9H_{14} 1) Camphenylen 940, 941, 1017, 1718.

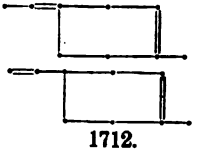
1)

2) Didehydrocampholen

2)  [?] 1731.

3) Kohlenwasserstoff aus Sabinen 1713.

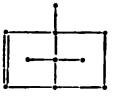
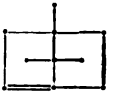
4) Kohlenwasserstoff aus Tetrahydrotolylmethylcarbinol

4)  oder

1712.

5) Santen 1182.

$C_{10}H_{16}$ 1) Bornylen 1163, 1176.

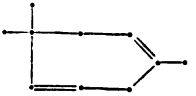
1)  2) 

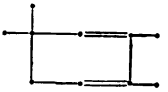
2) Camphen 47, 48, 55, 58, 200, 215, 231, 393, 394, 434, 561, 568, 740, 934, 935, 938, 940, 941, 1164, 1165, 1392, 1393, 1412, 1413, 1696, 1697, 1699, 1715, 1718, 1720.
Schwefelderivate 392.
Stickstoffderivate 940, 941, 1017, 1172, 1417, 1418, 1719.
Phosphorderivate 58.
Chromylverbindung 942.

Carven, Carvestren, Cinen, Dipenten s. Limonen.

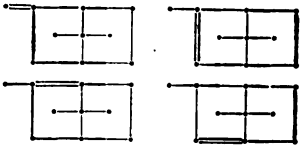
Eucalypten s. Pinen.

3) Euterpen 729, 730.

 oder

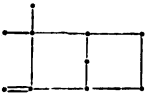
3) 

4) Fenchelene, Fenchene:

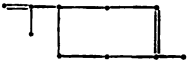


209, 721, 736—738, 1160, 1161, 1409—1411, 1716.

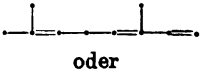
5) Isobornylen 1163.

5) 

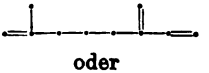
6) Limonen 46, 47, 50, 52, 53, 170, 200, 203, 204, 561, 568, 728, 729, 860, 876, 919, 921, 923, 928, 1146, 1149, 1150, 1153, 1392—1395, 1401, 1604, 1678, 1696, 1697, 1699, 1705, 1802.

6) 

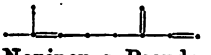
7) Myrcen 201, 1144, 1397, 1701.

7) 

oder



oder

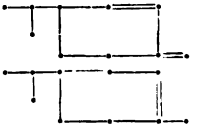


Nopinen s. Pseudopinen.

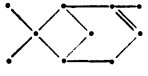
8) Ocimen 1394.

Digitized by Google

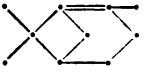
9) Phellandren 47, 49, 200, 205, 561, 567, 722, 1156, 1393, 1407, 1698, 1700, 1735.

9)  oder

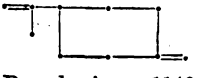
10) Pinen 47, 48, 49, 54—56, 200, 207, 208, 214, 230, 390—393, 478, 479, 560, 561, 568, 569, 722, 734, 735, 739, 740, 859, 931, 932, 934, 1146, 1158, 1159, 1165, 1392, 1396, 1407, 1605, 1696, 1698—1700, 1715, 1720, 1802, 1809.
Stickstoffderivate 53, 201, 785.

10) 

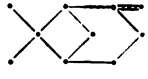
11) Pinocarven 735.

11)  [?]

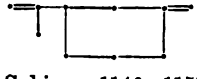
12) Pseudolimonen 1146, 1392, 1401.

12) 

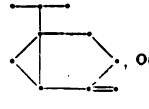
13) Pseudopinen 1146, 1158.

13) 

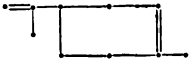
14) Pseudoterpen 1145, 1697.

14) 

15) Sabinen 1146, 1157, 1393, 1678, 1697, 1713.

15)  oder

16) Sylvestren 52, 53, 729, 1392.

16) 

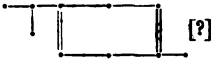
Tanaceten s. Thujen.
Terebenthen s. Pinen.

17) Terpen aus Bitterfenchelöl 1698.

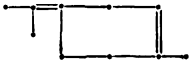
18) Terpen aus d-Borneol 1411.

19) Terpen aus Sadebaumöl 1148.
Terpilen s. Limonen.

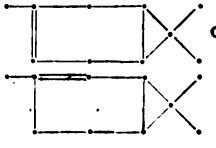
20) Terpinen (Dihydrocymol) 54, 920, 1392, 1407, 1702, 1705, 1710, 1715.
Stickstoffderivate 1157, 1407.

20)  [?]

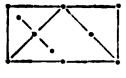
21) Terpinolen 1392.

21) 

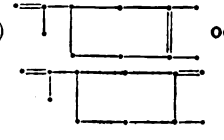
22) Thujen 207, 575, 1158, 1407, 1408, 1713.

22)  oder

23) Tricyklen 569, 1718.

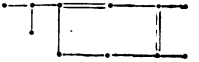
23) 

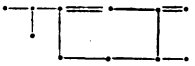
$C_{11}H_{18}$ 1) Dimethylnonatriën 1398.
2) Homolimonen 1153, 1705.

2)  oder

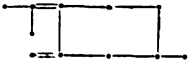
Digitized by Google

3) Homophellandren [?] 1704.

3)  oder

 [?]

4) Methenterpen 1405.

4) 

5) Methylfenchen 1411.

$C_{15}H_{22}$ Dicampholen 59.

C_nH_{2n-6}

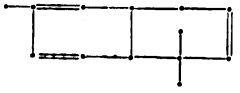
$C_{15}H_{24}$ *Sesquiterpene:* Allgemeines 1427.

1) Aralien 919.
2) Aromadendren 1735.
3) Cadinen 721, 954, 1148, 1183, 1427, 1698, 1734, 1735.
4) Caparrapen 722.
5) Caryophyllen 748, 954, 1149, 1427, 1700, 1735. Stickstoffderivate 63, 749, 954.
6) Cloven 1427.
7) Galipen 722.
8) Isosantalen 1181, 1182.
9) Leden 221.
10) Patchoulen 63.
11) Santalen 921, 1148, 1181, 1182.
12) Sesquiterpene ohne Namen 49, 200, 579, 923, 1147, 1698.
13) Vetiven 1699, 1700.
14) Zingiberen 1147, 1183, 1427, 1428.

$C_{20}H_{34}$ Hydrodicamphen 741.

C_nH_{2n-8}

$C_{10}H_{16}$ 1) Iren 725.

1) 

2) Ionen 479, 725, 726, 917, 918.

2)

$C_{15}H_{22}$ Calamen 1698, 1735.

$C_{16}H_{26}$ Harzölkohlenwasserstoff 919.

$C_{20}H_{32}$ 1) Biscarven 927.
2) Campherpinakonan 398.
3) Colophen 1396.
4) Dimyrcen 1701.
5) Diterpen 927, 1396, 1698.
6) Kohlenwasserstoff aus Pimarsäure 1396.
7) Styrogenin 1397.

C_nH_{2n-10}

$C_{16}H_{22}$ Phenyldihydropinen 1715.

$C_{20}H_{30}$ Campherpinakonen 398.

C_nH_{2n-14}

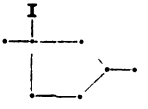
$C_{20}H_{18}$ Kohlenwasserstoff aus Chlorcampher 1723.

Sauerstoffderivate.

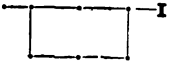
I. —OH.

C_nH_{2n-1}

C_7H_{12} 1) Dimethylcyklopentanol 1406, 1640.

1) 

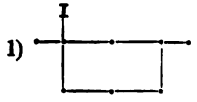
2) Methylcyklohexanol 600, 1111, 1405, 1641, 1642.

2) 

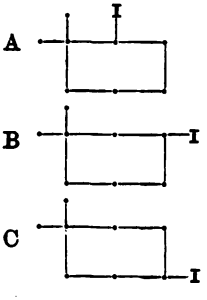
Halogenderivate 599, 1111, 1405, 1406, 1642.

Digitized by Google

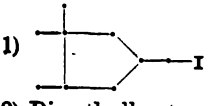
C_9H_{15} 1) Dimethylcyklohexanol 1405, 1406.



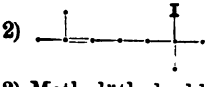
2) Laurolenalkohol: Laurolen- (A oder C), Isolaurolen- (A oder B) -jodhydrat 1424, 1425.



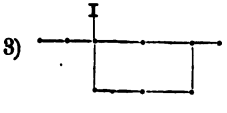
C_9H_{17} 1) Dihydrocampholenalkohol (Dihydroisolauronol):
Amin 1170, 1171, 1780.
Jodid 59.



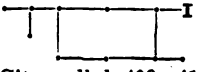
2) Dimethylheptenol 723, 1702.



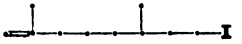
3) Methyläthylcyklohexanol 1405, 1406.



$C_{10}H_{19}$ 1) Carvanol (Carvomenthol, Dihydrocarvenol) 204, 205, 564, 721, 727, 927, 1401, 1704.

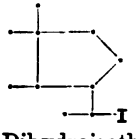


2) Citronellol 409, 410, 561, 563, 721, 723, 724, 923, 1145, 1149, 1398, 1701.



Acidylderivate 409, 723, 1398, 1701.
Schwefelderivate 724, 923.
Phosphorderivat 409.

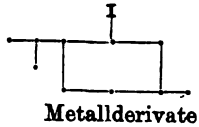
3) Dihydroisolauronylmethylcarbinol (Homodihydroisolauronol) 949, 1171.



Dihydroisothujol s. Thujamenthol.

4) Isomenthol 571.
Menthocitronellol, Menthonylalkohol s. Rhodinol.

5) Menthol 49, 53, 54, 205, 394, 395, 409, 565, 570, 571, 600, 698, 699, 721, 732, 852, 862, 863, 928, —930, 1144, 1155, 1333, 1337, 1340, 1392—1394, 1402—1404, 1572, 1633, 1678, 1696, 1699, 1705, 1706, 1802.



Metallderivate 570, 1403.
Aether 930, 1155, 1404, 1633, 1707, 1708.
Acidylderivate 561, 570, 601, 698—700,

Digitized by Google

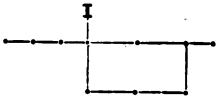
863, 929, 1099, 1155, 1156, 1337, 1340, 1347, 1402, 1403, 1633, 1634, 1705, 1706, 1707, 1708, 1724, 1856.

Halogenderivate 205, 395, 564, 928, 930, 1156, 1394, 1403, 1404, 1705, 1706.

Schwefelderivate 928, 1707, 1708.

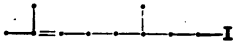
Stickstoffderivate 53, 394, 565, 732, 733, 929, 930, 1609, 1633, 1634, 1707, 1708.

6) Methylpropylcyklohexanol 1406.



7) Réuniol (vergl. Citronellol und Geraniol) 48, 407, 408, 561, 563.

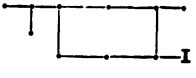
8) Rhodinol 46, 47, 49, 51, 407, 408, 409, 561, 563, 566, 724, 1149, 1393.



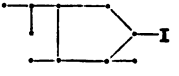
9) Terpenalkohol aus Lemongrasöl 923.

Tetrahydrocarveol s. Carvanol.

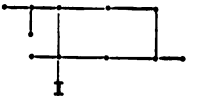
10) „Tetrahydroisocampher" 1415.



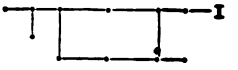
11) Thujamenthol 207, 1714.



$C_{11}H_{21}$ 1) Dimethylisopropylcyklohexanol 1405.



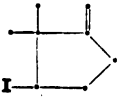
2) Menthylcarbinol 1708.



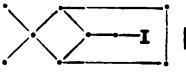
3) Terpencarbinole 1710, 1869.

C_nH_{2n-3}

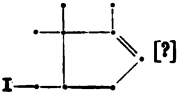
C_8H_{12} Oxyinfracampholen: Aminoderivat 1180.



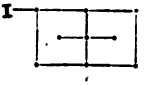
C_9H_{16} 1) Camphenilol 940.



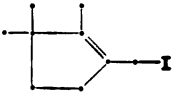
2) Camphoceenalkohol: Aminoderivat 941, 1171.



3) Fenchocamphorol 736.

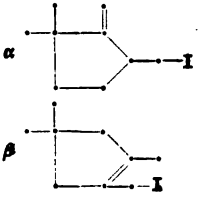


4) Isolauronolalkohol 949.



Digitized by Google

5) Oxycampholene: Aminoderivate 942, 943.

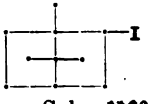


6) Santen-chlorhydrat, -nitrosochlorid 1182.

7) Tetrahydrotolylmethylcarbinol 1711.

$C_{10}H_{17}$ 1) Alkohol aus Pinol 54. Aurantiol s. Linalool.

2) Borneol 47, 49, 55, 58, 200, 208, 209, 211, 219, 394, 395, 570, 571, 573, 697, 721, 723, 871, 928, 934—939, 1162, 1163, 1165, 1166, 1394, 1411, 1420, 1632, 1678, 1696, 1697, 1715—1718, 1767, 1770, 1802.



Salze 1166, 1403, 1411, 1609.

Acidylderivate 209, 394, 568, 570, 1163, 1165, 1337, 1338, 1347, 1411, 1413, 1632, 1633, 1716—1718, 1724, 1767, 1770.

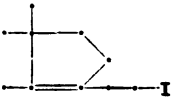
Halogenderivate (s. a. Pinolderivate) 393, 394, 697, 934, 935, 1338, 1412, 1413, 1696, 1716, 1718, 1729, 1730.

Schwefelderivate 58, 568, 1718.

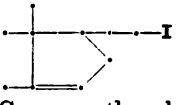
Stickstoffderivate 697, 739, 871, 872, 936—938, 940, 941, 1164, 1173, 1180, 1337, 1417, 1418, 1609, 1718—1720.

Camphol s. Borneol.

3) Campholenalkohol: Stickstoffderivate 572.

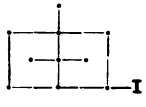


4) Camphylamin 396, 1696, 1720.

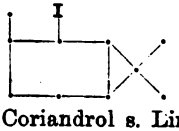


Carvomenthenol s. Terpenol.

5) Camphylderivate (s. a. u. Borneol und Isoborneol) 393, 394, 1165, 1412.

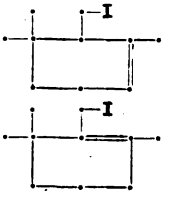


6) Carylderivat 729.



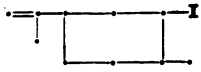
Coriandrol s. Linalool.

7) Cyklogeraniole 1702, 1703, 1808.



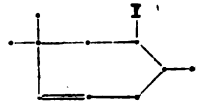
Digitized by Google

8) Dihydrocarveol 203, 205, 1392, 1575, 1704, 1711, 1713.

8) 

Stickstoffderivate 1153, 1392, 1704.

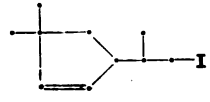
9) Dihydroeucarveol 730.

9) 

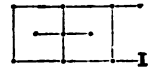
Stickstoffderivate 926, 1153.

Fenchol s. Isoborneol.

10) Fencholenalkohol 736.

10) 

11) Fenchylalkohol 209, 721, 737—739, 1160, 1161, 1408, 1410, 1715, 1809.

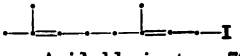
11) 

Halogenderivate 737—739, 1160, 1161, 1410.

Schwefelderivate 1716.

Stickstoffderivate 738, 1161, 1716.

12) Geraniol 46, 47, 50, 51, 201, 407—409, 721, 723, 726, 920, 921, 923, 931, 1145, 1149, 1150, 1393, 1394, 1398, 1699, 1701, 1702.

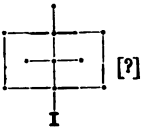
12) 

Acidylderivate 723, 1393, 1398, 1699, 1702.

Halogenderivat 394.

Schwefelderivat 921.

13) Isoborneol 49, 55, 56, 208, 209, 394, 395, 569—571, 721, 739, 934, 935, 1162, 1163, 1165, 1166, 1696, 1718.

13)  [?]

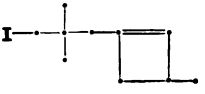
Acidylderivate 393, 394, 395, 570, 739, 1717.

Halogenderivate (Hydrohalogencamphene) 48, 393, 394, 739, 934, 935, 1165, 1412.

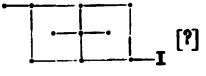
Stickstoffderivat 1716.

Isocamphol s. Isoborneol.

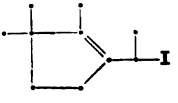
14) Isofencholenalkohol 209.

14) 

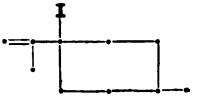
15) Isofenchylalkohol 1160, 1161, 1408, 1716.

15)  [?]

16) Isolauronylmethylcarbinol 949.

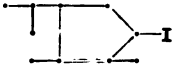
16) 

17) Isopulegol 409, 478, 565, 568, 923, 931, 1149.

17) 

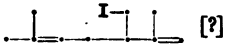
Digitized by Google

18) Isothujylalkohol:
Aminoderivat 207.

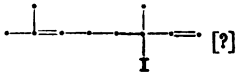
18) 

Lavendol s. Linalool.
Lemonol s. Geraniol.
Licareol s. Linalool.

19) Licarhodol 407, 563.

19)  [?]

20) Linalool 50, 51, 54, 200, 201, 407, 563, 721, 723, 724, 726, 784, 920, 921, 1144, 1148—1150, 1393, 1394, 1397, 1399, 1699, 1700, 1702.

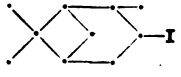
20)  [?]
21)

21) Myrcenol 1397—1399.

22) Neoborneol:
Amin 739, 1164.

23) Nerol 1699, 1701, 1702.
Nerolol s. Linalool.

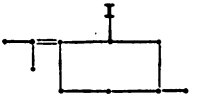
24) Pinocamphol 735, 1159.

24) 

25) Pinolderivate (vgl. Bornylderivate) 54, 395, 1715.
Halogenderivate 201, 932, 934, 935, 1159, 1163, 1165, 1715, 1729.
Stickstoffderivate 201, 1715.

26) Pinolol 933.

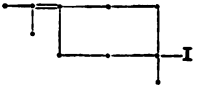
27) Pulegol 205, 567, 734.

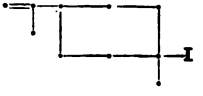
27) 

Rhodinol s. bei $C_{10}H_{18}$.
Tanacetylalkohol s. Thujylalkohol.

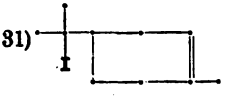
28) Terpenchlorhydrat 56.

29—30) Terpenole: 29) 54, 1710;
30) (Carvomenthenol) 206.

29) 

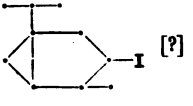
30) 

31) Terpineol (Terpilenol) 51, 54, 56, 200, 204, 206, 207, 221, 395, 561, 562, 569, 721, 723, 724, 784, 919, 921, 931, 932, 935, 1148, 1393, 1394, 1407, 1698, 1699, 1702, 1710—1712, 1715.

31) 

Acidylderivate 52, 206, 724.
Halogenderivate (Limonenderivate) 206, 1698, 1705.
Stickstoffderivate 724, 1146—1148, 1710.

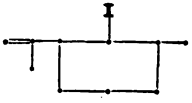
32) Thujylalkohol (Thujol) 1145, 1157, 1158, 1393, 1407, 1713, 1714.

32)  [?]

Digitized by Google

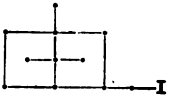
Halogenderivate 1713, 1714.
Schwefelderivate 1715.
Stickstoffderivate 1158, 1407, 1408, 1715.

33) Vestrylderivat: Amin 729.

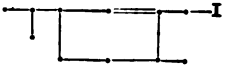
33) 

34) Ylangol 47.

$C_{11}H_{18}$ 1) Camphylcarbinol 1720.

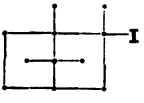
1) 

2) Dehydromenthylcarbinol 1708.

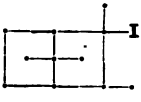
2) 

3) Homolinalool 407.

4) Methylborneol 1412.

4) 

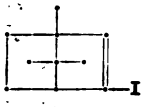
5) Methylfenchylalkohol 1411.

5) 

6) Terpencarbinol 1710, 1869.

C_nH_{2n-5}

$C_{10}H_{16}$ 1) Camphenol (Carvenol, Hydroxycamphen, Isocampher) 571, 721, 727, 1167, 1168, 1393, 1418, 1678, 1720, 1723, 1724.

1)  [?]

Halogenderivate 58, 392, 393, 570, 571, 727, 739, 1164.
Schwefelderivate 393.
Stickstoffderivate 213, 392, 400, 1167—1170, 1173, 1414, 1417, 1418, 1726.
Phosphorderivat 58.

2) Carveol (Limonelol) 51, 52, 54, 917, 933, 1401.

2)

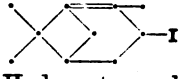
Stickstoffderivate 201, 563, 564.
Carvenol s. Camphenol.

3) Dihydrocuminalkohol 1157.
Hydroxycamphen s. Camphenol.

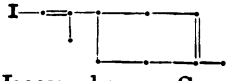
4) Hydroxyfenchenderivate 570, 738, 739, 1162.

4)

5) Hydroxypinenderivate 52, 69, 569, 1159.

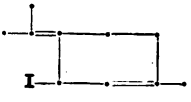
5) 

6) Hydroxyterpenderivate 206, 1711.

6) 

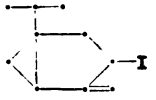
Isocampher s. Camphenol.

7) Methylisopropencyklohexenol 923.

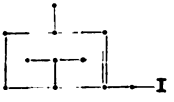
7) 

Digitized by Google

8) Phellandrenderivate 205, 1156, 1395, 1735.
9) Pinenol 1159.
10) Sabinol 723, 1146, 1148, 1157, 1393.

10) 

$C_{11}H_{17}$ 1) Dehydrocamphylcarbinol 1414, 1720.

1) 

2) Limonenformalderivat 928.
3) Pinenformalderivat 932.

$C_{15}H_{25}$ 1) Amyrol 1148, 1183, 1427.
2) Cadinenderivate 954, 955, 1427.
3) Camphacol 63.
4) Caparrapiol 722.
5) Caryophyllenalkohol 63, 579, 1181.
Halogenderivat 954.
Stickstoffderivate 748, 749, 954.
6) Galipol 721.
7) Nerolidol 1699, 1735.
8) Patchoulialkohol 63.
9) Santalol 1181, 1182, 1393, 1678, 1735.
10) Sesquiterpenalkohole 579, 1147, 1698.
11) Vetivenol 1699.

C_nH_{2n-7}

$C_{15}H_{23}$ 1) Amyrol 1148, 1183, 1427.
2) Gonorol 921, 1182.
Santalol s. o. $C_{15}H_{25}$.
3) Sesquiterpenalkohol 1147.

C_nH_{2n-9}

$C_{15}H_{21}$ 1) Calamenderivat 1734, 1735.
2) Campherpinakonanderivate 58, 398, 399.

C_nH_{2n-13}

$C_{20}H_{27}$ Sugiol 1735.

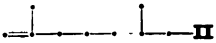
II. —CHO.

C_nH_{2n+1}

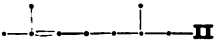
C_9H_{17} Nonylaldehyd 1148.

C_nH_{2n-1}

C_9H_{17} 1) Citronellal 49, 408—410, 561, 563, 564, 566—568, 721, 722, 724, 727, 920, 922, 923, 931, 1149, 1398, 1701.

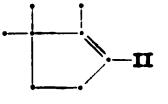
1) 

2) Menthocitronellal 566.
3) Rhodinal 408, 1149, 1156.

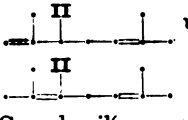
3) 

C_nH_{2n-3}

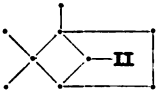
C_5H_{13} Isolauronolaldehyd 949.



C_9H_{15} 1) Aldehyde aus Lemongrasöl 202.

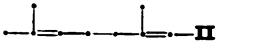
1)  und

2) Camphenil(-an-, -en-)aldehyd 940, 941, 942, 1738.

2) 

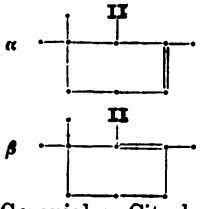
Digitized by Google

3) Citral 49, 51, 201, 561, 721, 722, 724–727, 916, 920–923, 1148–1152, 1395, 1397–1400, 1702, 1703.

3) 

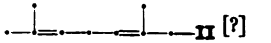
Schwefelderivate 724, 727, 922, 1399.
Stickstoffderivate 202, 724, 920, 922, 1149, 1150, 1702.
Citriodoraldehyd s. Lemonal.

4) Cyklocitrale 1152, 1244, 1399, 1703.



Geranial s. Citral.

5) Lemonal 50, 407, 920, 923.

5)  [?]

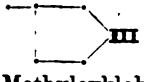
C_nH_{2n-5}

$C_{14}H_{22}$ Santalal 1181.

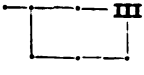
III. —CO—

C_nH_{2n}

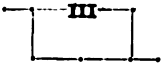
C_5H_{10} Methylcyklopentanon 1115, 1145, 1167, 1406, 1639, 1642.



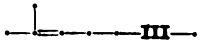
C_6H_{12} Methylcyklohexanon 409, 567, 568, 734, 925, 930, 931, 1111, 1115, 1145, 1156, 1405, 1406, 1640, 1642, 1647, 1648, 1698.



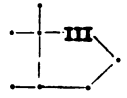
C_7H_{14} 1) Dimethylcyklohexanon 1405.

1) 

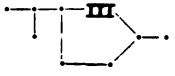
2) Methylheptenon 50, 51, 202, 407, 726, 727, 911, 922, 1150.

2) 

3) Trimethylcyklopentanon 1176, 1734.

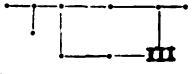
3) 

C_8H_{16} Dihydrocamphoronderivat 945.



C_9H_{18} Carvanon s. Tetrahydrocarvon.
Carvomenthon s. Tetrahydrocarvon.

1) Dihydroisocampher 1167.

1) 

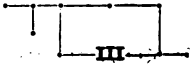
2) Menthon 53, 54, 204, 205, 212, 395, 408, 409, 566, 570, 571, 697, 721, 723, 732, 733, 917, 929, 930, 1145, 1149, 1153, 1155, 1156, 1242, 1394, 1404, 1405, 1603, 1648, 1698, 1699, 1705, 1708, 1709.

2)

Metallderivat 212, 1404.
Stickstoffderivate 54, 201, 204, 205, 213, 402, 565, 566, 570, 697, 733, 929–931, 1156, 1337, 1404, 1709.

Digitized by Google

3) Tetrahydrocarvon 204, 395, 727, 917, 919, 1154, 1242, 1400, 1401, 1704.

3) 

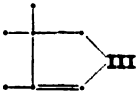
Stickstoffderivate 202, 1154, 1400, 1704, 1833.

4) Thujamenthon 206, 207, 1713, 1714.

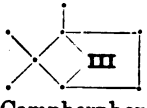
4)

C_nH_{2n-2}

C_7H_{12} Laurenon 1178.



C_8H_{14} 1) Camphenilon 940, 941, 1167, 1718.

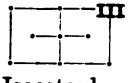
1) 

Campherphoron s. Camphoron.

2) Camphoron 212, 402, 747, 939, 1167, 1718.

2)

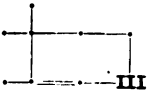
3) Fenchocamphoron 736, 737, 1408, 1409.

3) 

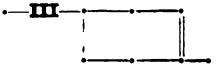
4) Isacetophoron 747, 774.

4)

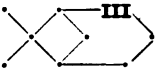
5) Isocamphoron (Isocampherphoron) 572.

5) 

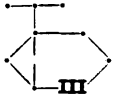
6) Methyltetrahydroacetophenon (Tetrahydroacetotoluol) 1710, 1711.

6) 

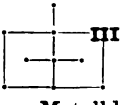
7) Nopinon 1159, 1605.

7) 

8) Sabinenketon 1157, 1713.

8) 

C_9H_{16} 1) Campher 56, 204, 208, 210—214, 221, 286, 390, 395, 397, 479, 560, 570—572, 576, 578, 697, 740, 743, 744, 746, 917, 935, 938, 939, 941, 948, 1017, 1154, 1163—1165, 1167, 1172, 1246, 1338, 1411, 1412, 1616, 1678, 1696, 1718—1722, 1724, 1754, 1756, 1802.

1) 

Metallderivate 212, 401, 1414.

Halogenderivate 570, 574, 697, 741.

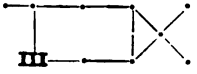
Schwefelderivate 57, 576, 742, 743, 859, 867, 878, 946, 952, 962, 1100, 1102, 1173, 1416, 1419, 1724, 1727, 1728, 1737.

Stickstoffderivate 57, 213—215, 400, 573, 741, 742, 867, 868, 946, 947, 1168, 1170, 1172—1174, 1246, 1412, 1696, 1697, 1719, 1859.

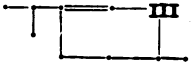
Digitized by Google

Oxime 218, 395, 397, 402, 572, 573, 697, 741, 867, 945, 946, 1164, 1171—1173, 1337, 1339, 1417, 1720, 1722.

2) Caron 200—202, 390, 406, 564, 786, 924, 1400, 1605.

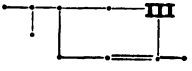
2) 

3) Carvenon 204, 205, 561, 564, 721, 727, 917, 919, 925, 1153, 1154, 1167, 1401, 1704.

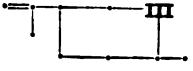
3) 

Stickstoffderivate 204, 1154, 1401.

4) Carvotanaceton 51, 52, 202, 204, 917, 1154, 1399—1401.

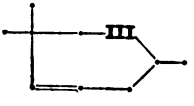
4) 

5) Dihydrocarvon (Bihydrocarvon) 51, 52, 201—205, 214, 561, 564, 721, 727, 729, 731, 925, 927, 1145, 1153, 1400.

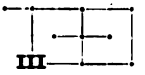
5) 

Stickstoffderivate 52, 204, 1400.

6) Dihydroeucarvon 51, 201, 786.

6) 

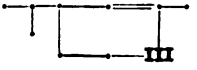
7) Fenchon 208, 209, 214, 570, 721, 736—739, 935, 1160—1162, 1337, 1408—1411, 1698, 1716.

7) 

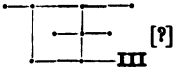
Stickstoffderivate 402, 739, 935, 1162, 1408, 1409, 1410.

Phosphorderivat 570.

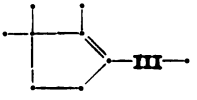
8) Isocampher 402, 1167, 1415, 1717.

8) 

9) Isofenchon 209, 402, 1161.

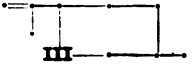
9) 

10) Isolauronylmethylketon 949.

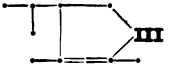
10) 

11) Isomerer Campher 221.

12) Isopulegon 409, 567, 568, 930, 931, 1157.

12) 

13) Isothujon 204, 206, 207, 721, 1145, 1151, 1713, 1714.

13) 

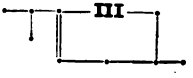
14) Laurineencampher 63, 221, 570.

15) Ledumcampher 221.

16) Maticocampher 63.

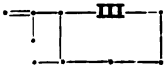
17) Matricariacampher 60.

18) Menthenon (s. a. Carvotanaceton) 202, 919, 1399—1401.

18) 

Digitized by Google

19) „Orthopulegon“ (synthetisches) 734.

19) 

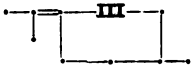
20) Pinocampher 735.

20)

21) Pinolderivat 54.

22) Pinolon 933.

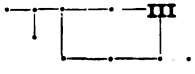
23) Pulegon 50, 205, 206, 406, 408, 561, 567, 568, 721, 734, 925, 930, 931, 1111, 1156, 1405, 1640, 1648, 1699, 1709.

23) 

Stickstoffderivate 50, 206, 733, 930, 931.

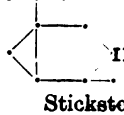
Tanaceton s. Thujon.

24) Terpenon 202, 1154.

24) 

25) Thujamenthon 206, 207, 1151, 1713, 1714.

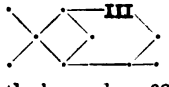
26) Thujon 52, 204, 206, 207, 569, 721, 917, 1145, 1157, 1158, 1393, 1407, 1678, 1697, 1713, 1714.

26) 

[?]

Stickstoffderivate 206, 207, 1157, 1337, 1407.

27) Verbenon 1148, 1159.

27) 

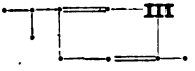
$C_{10}H_{18}$ Methylcampher 62.

C_nH_{2n-4}

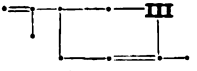
C_9H_{14} 1) Camphenon 57, 212, 214.

1)

2) Carvol 51, 728.

2) 

3) Carvon 51, 52, 201—203, 395, 564, 721, 728, 730, 785, 917, 924—927, 932, 1145, 1153, 1154, 1159, 1399, 1400, 1678, 1704.

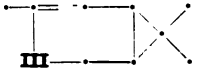
3) 

Schwefelderivate 1153, 1337.

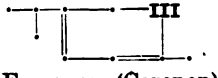
Stickstoffderivate 20, 52, 563, 564, 728, 874, 1104, 1153, 1400, 1401.

4) Cedernölketon 1698.

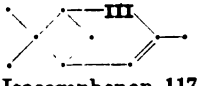
5) Eucaron 729.

5) 

6) Eucarvol 51.

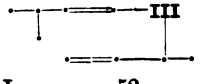
6) 

7) Eucarvon (Carenon) 786, 925, 926.

7) 

8) Isocamphenon 1172.

9) Isocarvol 51.

9) 

10) Isocarvon 52.

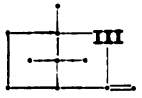
11) Limonenon 1401.

12) Pinenderivat 53, 201.

13) Pinenon 1159.

Digitized by Google

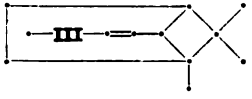
$C_{10}H_{16}$ 1) Camphoformen 947.

1) 

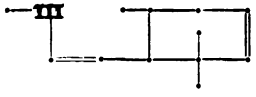
2) Jasmon 920.

3) Santalon 1182.

$C_{22}H_{30}$ 1) Campheniliden-aceton 1733.

1) 

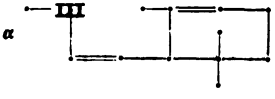
2) Iron 47, 725, 955.

2) 

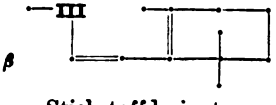
3) Isoiron 1427.

4) Janthon 1702.

5) Jonon 394, 725—727, 784, 922, 955, 1146, 1151, 1152, 1399, 1702, 1703.

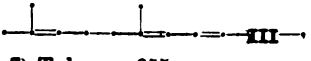
α 

5)

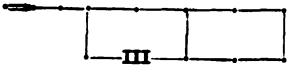
β 

Stickstoffderivate 726, 727, 922, 1152, 1703.

6) Pseudojonon 51, 726, 784, 922, 926, 1150, 1151, 1702, 1703.

6) 

7) Tuberon 955.

7) 

$C_{13}H_{22}$ 1) Methyljonon 1400, 1703.
2) Pseudomethyljonon 1400, 1704.

$C_{14}H_{24}$ 1) Dimethyljonon 1400, 1704.
2) Pseudodimethyljonon 1400.

C_nH_{2n-6}

$C_{14}H_{22}$ Caryophyllenderivat 749.
$C_{15}H_{24}$ Propenyljonon 1704.
$C_{17}H_{28}$ Amylenjonon 1704.

C_nH_{2n-10}

$C_{16}H_{22}$ 1) Benzylcampher 212, 402, 939, 1416, 1721.
2) Benzylidenmenthon 918, 1403, 1709, 1732.
3) Benzylidenthujamenthon 1714.

$C_{19}H_{26}$ Cuminylcampher 939, 1165.

C_nH_{2n-12}

$C_{16}H_{20}$ 1) Benzyliden (Benzal-)campher 212, 402, 403, 856, 939, 1105, 1165, 1166, 1174, 1338, 1413, 1416, 1721, 1726.
2) Benzylidendihydrocarvon 918.
3) Benzylidenisothujon 1713.
4) Benzylidenpulegon 918.

$C_{17}H_{22}$ Methylbenzylidencampher 1165.

$C_{19}H_{26}$ Cuminalcampher 939, 1165.

C_nH_{2n-22}

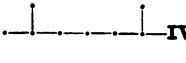
$C_{29}H_{34}$ Dibenzylidenmenthenon 919.

IV. —CO·OH.

C_nH_{2n+1}

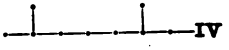
C_7H_{15} Methylisopropylbuttersäure 743

C_8H_{17} Methylisopropylvaleriansäure 743.



Digitized by Google

C_9H_{19} Dekylsäure 566.



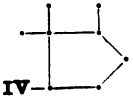
$C_{11}H_{22}$ Kauronolsäure 1396.

$C_{16}H_{28}$ Kaurinolsäure 1395, 1396.

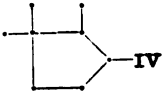
C_nH_{2n-1}

C_7H_{12} Mankopalensäure 1700.

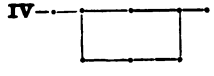
C_9H_{15} 1) Dihydrocampholytsäuren: α-(Dihydrocampholytische Säure) 403, 1426, 1734.

1) 

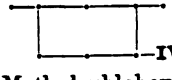
2) β- (Dihydroisolauronolsäure) 745.

2) 

3) Hexahydrotolylessigsäure 1406.

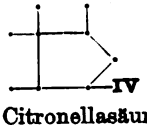
3) 

4) Hexahydroxylylsäure 1180, 1212, 1422.

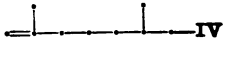
4) 

Methylcyklohexanessigsäure s. Hexahydro-tolylessigsäure.

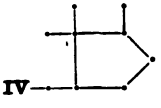
C_9H_{17} 1) Campholsäure 59, 60, 216, 740, 1173, 1174.

1) 

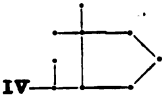
2) Citronellasäure 408, 563, 566.

2) 

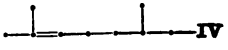
3) Dihydrocampholensäure = [?] Isocampholsäure 60, 740, 1168, 1174, 1180, 1181, 1412, 1730.

3) 

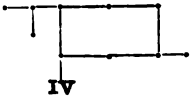
4) Dihydrofencholensäure 1410.

4) 

5) Menthonensäure = [?] Rhodinolsäure 54, 408, 566.

5) 

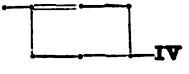
$C_{10}H_{19}$ Menthancarbonsäure 1706.



C_nH_{2n-3}

C_7H_{11} 1) Mankopalinsäure 1700.

2) Tetrahydrotoluylsäure 1711.

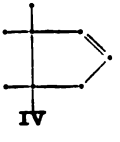
2) 

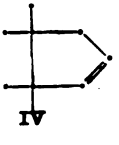
C_9H_{13}

1) Allocampholytsäuren:
Walker und Henderson 217, 403

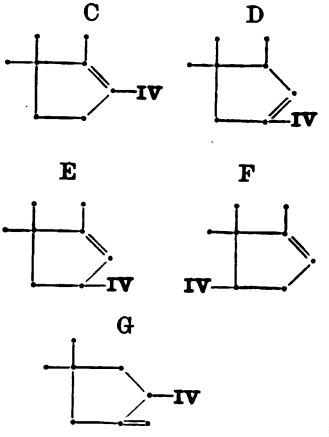
2) Camphoceensäure [F (?)]:
Blaise und Blanc . 1177
Jagelki 941

Campholytsäuren = Campholytische Säuren:

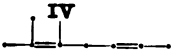
A 

B 

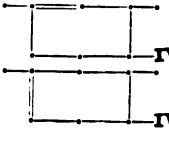
Digitized by Google



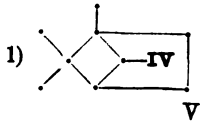
3) (A) Noyes . 60, 217, 232, 233
Walker und Cormack 1179
4) (C) Forster. 1426
Noyes und Blanchard 60, 1425
Noyes und Patterson 1733, 1863
Tiemann. 1177
5) (F) Blanc . 1176, 1179, 1412, 1425
Noyes und Patterson . . 1721, 1733, 1863
Tiemann 1177
Camphothetsäure (A) = Isocampholytsäure = Isolauronolsäure (König und Hörlein) Walker u. Henderson 217
6) Fenchocamphoronderivate 736, 1409.
7) Infracampholensäure (G) 1180, 1426.
Isolauronolsäuren:
8) (B) Aschan; Bredt, Houben und Levy; Fittig und Woringer . . . 1733
(C) Blanc. 740, 746, 948—950, 1170, 1176, 1179, 1412, 1424
Forster . . . 946, 1426
König u. Hörlein 217
Noyes. 1178
Walker und Cormack 1179
Walker und Henderson 217
9) [D(?)] Damsky . . . 1424
Lees und Perkin . 1176 1178, 1212, 1420
Perkin . . 744, 745, 952
Lauronolsäuren:
(A) Aschan. 389
Bredt, Houben und Levy 1733
Noyes. 1733
Tiemann . 218, [?] 1177
(B) Blanc 740
Perkin 746, 949
Schryver 744
Tiemann . [?] 1177, 1178
10) Methoäthenhexensäure . 732



Pseudolauronolsäure:
[E(?)] Lees und Perkin 949, 950, 1179, 1180
11) Säure aus Camphersäureanhydrid 950.
12) Säure aus ψ-Campholacton 1179.
13) Tetrahydroxylylsäuren 1421, 1422.



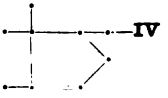
und

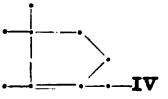


C_9H_{16} 1) Camphenilansäure 942.

Digitized by Google

2—3) Campholensäuren 59, 212, 213, 215, 216, 396, 406, 572, 740, 746, 953, 1412, 1417, 1724, 1731, 1734.

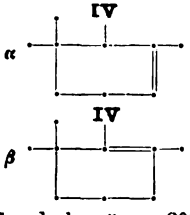
2) α 

3) β 

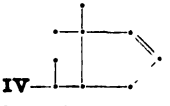
Schwefelderivat 1728.
Stickstoffderivate 59, 213, 215, 216, 395, 396, 572, 943, 1722.

4) Camphorensäure 400.

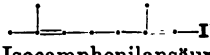
5) Cyklogeraniumsäuren 1150—1152.



6) Fencholensäure 209, 736, 935, 1162, 1408.

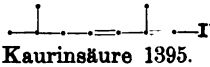
6) 

7) Geraniumsäure 51, 407, 726, 784, 1150, 1152.

7) 

8) Isocamphenilansäure 942.

9) Isogeraniumsäure 784, 1150.

9) 

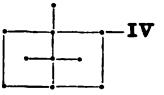
10) Kaurinsäure 1395.

11) Pinocampholensäure 1159.

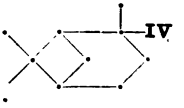
12) Pulegensäure 734, 1709.

12)

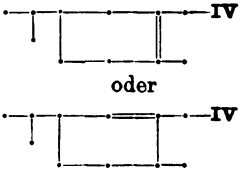
$C_{10}H_{17}$ 1) Camphancarbonsäure 1716, 1729.

1) 

2) Pinencarbonsäurederivat 1715.

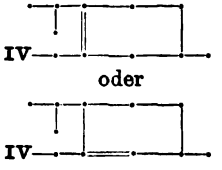
2) 

$C_{11}H_{19}$ 1) Carvenessigsäure 1704.



2) Kaurolsäure 1395.

3) Menthenessigsäure 1709.

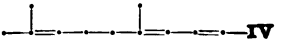


C_nH_{2n-5}

C_8H_{11} Säure aus Camphersäureanhydrid 950.

C_9H_{12} Teresantalsäure 1181, 1182.

$C_{11}H_{17}$ Citrylidenessigsäure 923, 1702.



$C_{14}H_{22}$ 1) Santalensäure 1181, 1183, 1446.

2) Silvinolsäuren 1396.

Digitized by Google

C_nH_{2n-7}

$C_{13}H_{19}$ Silveolsäure 1396.

C_nH_{2n-9}

$C_{17}H_{25}$ [?] Larinolsäure 1147.

$C_{18}H_{27}$ [?] Abietin-, Sylvinsäure 63, 919, 1700.

$C_{19}H_{29}$ [?] 1) Beljabietinsäure,
2) Palabietinsäure 1700, 1701.
3) Pimarsäure 33, 1396.

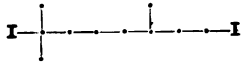
C_nH_{2n-11}

$C_{16}H_{21}$ Benzylidencampholsäure 1166, 1174, 1416.

—OH; —OH (—I)
bezw. —O— (—I—)

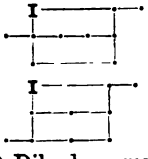
C_nH_{2n}

$C_{10}H_{20}$ Dekandiol: Oxydekylamin 566.



C_nH_{2n-2}

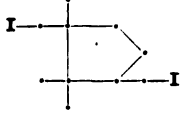
C_9H_{16} Methyläthylcyklohexandiol:
Halogenderivat 1712.
Anhydroderivat (Oxyd) 1711.



oder

$C_{10}H_{18}$ 1) Dihydrocamphadiolderivat (Camphidin) 1422, 1423.

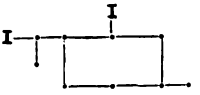
1)



2) Fenchenglykolderivate 209, 1160, 1161.

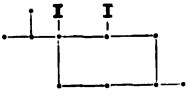
3) Glykol aus Diosphenol 1394.

3)



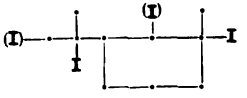
4) Menthen-(Menthyl-)glykol 53, 54, 205, 567, 1403, 1708.
Stickstoffderivate 733.

4)



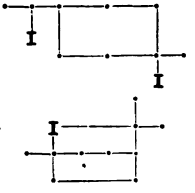
5) Sylvestren- (Carvestren)-dihydrohalogenide 52.

5)



6) Terpin 54, 200, 201, 206, 569, 721, 730, 1157, 1337, 1392, 1407, 1698, 1702, 1712.

6)

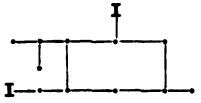


Anhydroderivat: Cineol (Cajeputol, Eucalyptol) 49, 50, 200, 209, 487, 560, 721, 722, 919, 1402, 1505, 1698, 1699, 1705, 1712.

Halogenderivate (Limonen-, Dipentendihydrohalogenide) 52, 728, 730, 1696, 1705.

Digitized by Google

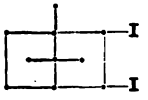
$C_{11}H_{20}$ „Menthylglykole“ 1403, 1708.



C_nH_{2n-4}

$C_{10}H_{16}$ 1) Camphadiol, Camphenglykol, Campherglykol, Camphylglykol 939, 1414, 1720, 1722.

1)



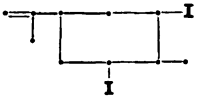
Halogenderivate 59, 392, 1418.

Schwefelderivate 393.

Stickstoffderivate (Borneolderivate) 739, 943—945, 1047, 1163, 1168, 1725.

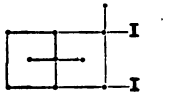
2) Dihydrocarvylderivat 928.

2)



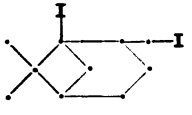
3) Fenchenderivat 738.

3)



4) Nopinolglykol 934.

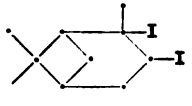
4)



5) Phellandrenderivat 1735.

6) Pinenglykol 54, 1159, 1164.

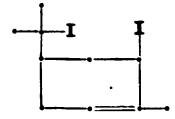
6)



7) Sabinenglykol 1157.

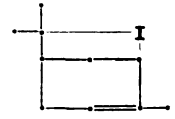
8) Sobrerol (Pinolhydrat)(A) 395, 569, 933, 934.

A



8)

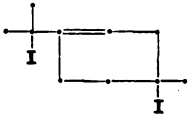
B



Anhydroderivat (Pinol)(B) 54, 208, 291, 487, 562, 721, 735, 932—934, 1408.

9) Terpineolderivat 206.

9)



10) Tricyklenderivat 735.

$C_{15}H_{26}$ 1) Cadinenderivat 954, 1148, 1183, 1734.

2) Caryophyllenderivat 1427.

3) Santalenderivat 1181.

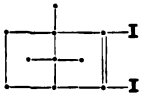
4) Zingiberenderivat 1428.

$C_{20}H_{36}$ Menthonpinakon 571.

C_nH_{2n-6}

$C_{10}H_{14}$ 1) Camphenderivate 944, 945, 1052, 1281, 1725.

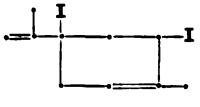
1)



2) Fenchenderivat 738.

3) Limonenderivat 52.

3)



Digitized by Google

$C_{15}H_{24}$ Sesquiterpenalkohol [?] aus Calmusöl 1395.

C_nH_{2n-8}

$C_{20}H_{32}$ 1) Bispulegon [?] 931.
2) Campherpinakon 398, 399.
3) Dicarvelol 927.
4) Fenchopinakon [?] 1408.

C_nH_{2n-10}

$C_{20}H_{30}$ 1) Campherpinakonanderivat 398.
2) Fenchopinakon [?] 1408.

C_nH_{2n-12}

$C_{20}H_{28}$ Pinakon aus Carvon 52.

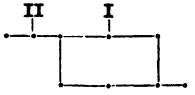
C_nH_{2n-14}

$C_{20}H_{26}$ Dicamphenhexadienderivat 578.

—OH (I); —CHO (II)

C_nH_{2n-2}

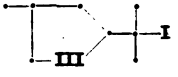
C_9H_{16} [?] Diosphenol 1394.



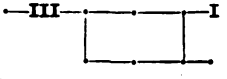
—OH (—I); —CO— (—III—)

C_nH_{2n-1}

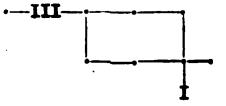
C_8H_{15} 1) Camphoronderivat 945.

1)


2) Methyläthyloncyklohexanol 203.

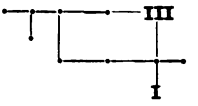
2)


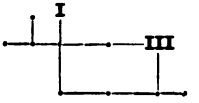
3) Methyloxyhexahydroacetophenon 1710, 1711.

3)


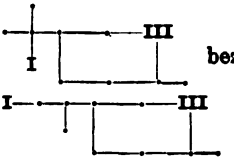
C_9H_{17} 1—3) Hydrocaronderivate:

1) u. 2) 202;

1)


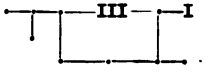
2)


3) 564.

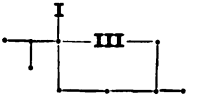
3)


4—6) Menthon- bezw. Oxypulegonderivate:

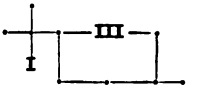
4) 565.

4)


5) 53, 54, 201, 205, 733.

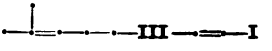
5)


6) 205, 206, 733, 930, 931.

6)


C_nH_{2n-3}

C_9H_{14} 1) Camphophenol 403.
2) Methyloktenonol 924.

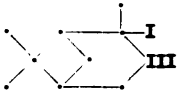
2)


Digitized by Google

C_9H_{16} 1) Dihydrocarvonderivat 51, 1399, 1400.

1)

2) „Dioxypinen“ 1715.

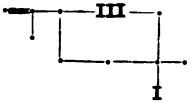
2) 

[?]

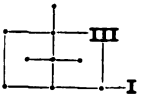
Stickstoffderivate 201, 954, 1715.

Isooxycampher [(= β-Oxycampher) s. Oxycampher].

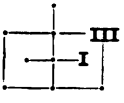
3) Limonenderivate 201, 204, 1705.

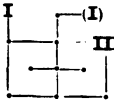
3) 

4—7) Oxycampher

4) 

5)

6) 

7) 

[?]

4) 574, 1415, 1416, 1721, 1722.

Halogenderivate:

4) 62, 214, 574, 577, 741, 1337, 1417, 1419, 1696, 1697, 1719, 1720, 1723.

5) 574.

6) [?] 1416, 1727.

7) 1723, 1724.

Sulfosäuren:

4) 19, 575, 875, 878, 952, 953, 957, 962, 963, 1100—1102, 1105, 1106, 1112, 1173, 1417, 1419, 1420, 1636, 1644, 1645, 1728, 1729, 1738, 1748.

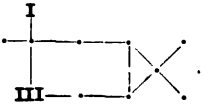
Stickstoffderivate:

4) 57, 219, 403, 741, 742, 942–944, 946, 1163, 1168—1170, 1172, 1274, 1537, 1696, 1697, 1706, 1719, 1724—1726.

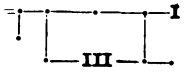
6) 215, 399, 400, 742, 868, 947, [?] 1418.

7) 1723.

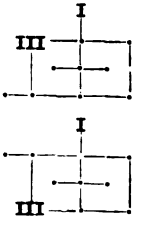
8) Oxycarvon 731.

8) 

9) Oxycarvonderivate 728, 928.

9) 

10) Oxyfenchon 1161, 1162, 1242, 1410.

10) 

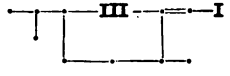
oder

Digitized by Google

$C_{10}H_{17}$ 1) Hydroxysantalonderivat 1182.

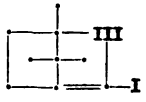
2) Ketoalkohol [?] aus Carbofenchonon 1408.

3) Oxymethylenmenthon 1408.

3) 

C_nH_{2n-5}

C_9H_{12} Campherchinon (Enolform) 741, 1722, 1723.



Halogenderivate 214.

Schwefelderivat 574.

Stickstoffderivate 1274, 1537, 1722, 1724, 1725, 1859.

$C_{10}H_{16}$ 1) Oxymethylencampher 56, 1166.

2) Oxymethylenhydrocarvon 203.

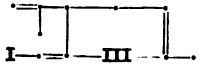
3) Oxymethylenisocampher 221.

4) Oxymethylenthujon 206.

$C_{14}H_{28}$ Zingiberennitrosoderivate 1395, 1428.

C_nH_{2n-7}

$C_{10}H_{12}$ Oxymethylencarvon 203.

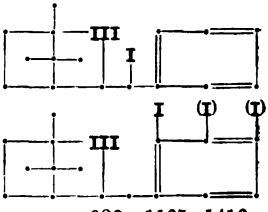


C_nH_{2n-9}

$C_{14}H_{19}$ Camphersäureanhydridphenylderivat 577.

C_nH_{2n-11}

$C_{16}H_{21}$ Oxybenzylcampher 1165, 1166, 1174, 1338, 1413, 1416, 1724.

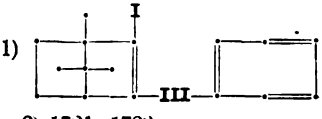


o-: 939, 1165, 1416.
m-: 939, 1165, 1416.
p-: 939, 1165.

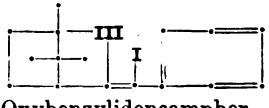
C_nH_{2n-13}

$C_{16}H_{19}$ Benzoylcampher (Enolform = Hydroxybenzoylcamphen)

1) 1413, 1417, 1723, 1727.

1) 

2) 1721, 1723.

2) 

3) Oxybenzylidencampher

3)

o-: 403, 939, 1166, 1724.
m-: 939.
p-: 403, 939, 1166, 1413, 1414.

Digitized by Google

C_nH_{2n-17}

$C_{20}H_{28}$ Oxynaphtylcampher 1414.

C_nH_{2n-19}

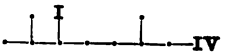
$C_{20}H_{21}$ Oxynaphtalcampher 1414.

—OH (—I); —CO·OH (—IV)

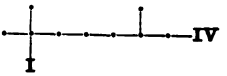
C_nH_{2n}

C_3H_6 [?] Säure aus Aminolauronolsäure 1177.

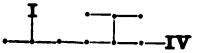
C_9H_{18} 1—4) Oxydekylsäuren
1) 929, 1156.

1) 

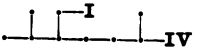
2) 566.

2) 

3) 1154, 1704, 1833.

3) 

4) 1154.

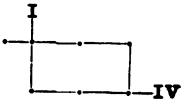
4) 

5) Oxydihydrogeraniumsäure 1152.

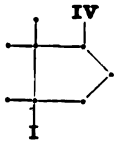
C_nH_{2n-2}

$C_6H_{10}O_3$ Oxysäure [?] aus Campherchinonoxyketon 1723.

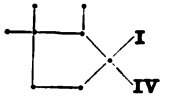
$C_7H_{12}O_3$ Hexahydrooxytoluylsäure 1711.



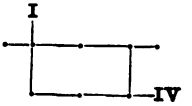
$C_8H_{14}O_3$ 1—2) Dihydrohydroxycampholytische (Dihydroxycampholytische, Hydroxydihydrocampholytische, Oxydihydrocampholytische) Säuren 60, 217, 950, 1177—1179, 1425, 1426, 1721, 1734, 1863.

1) 

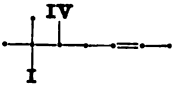
und

2) 

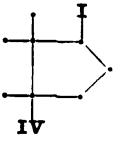
3) Hydroxyhexahydroxylylsäure 1176, 1179, 1420—1422.

3) 

4) Methoäthylolhexensäure 1154, 1402.

4) 

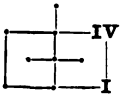
5) Oxydihydrolauronolsäure (Xylauronsäure) 60, 746, 950, 1177, 1178, 1179, 1734.

5) 

6) Oxysäuren aus ψ-Campholacton 1179.

Lactone: —O—CO—(—I—IV—)

1) Campholacton (Schmp. 50°) 217, 740, 744, 949, 1176—1180.

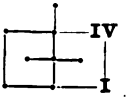
1) 

[?]

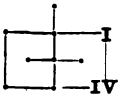
Digitized by Google

2) Campholytolacton 1177, 1179, 1425.

3) Dihydrolaurolacton (Schmp. 32°) 1733.

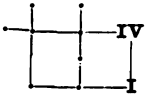
3)  [?]

4) Isocamphenilonoxim (Lactam) 940, 941.

4) 

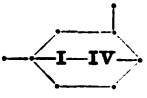
5) Isocampholacton 217.

6) Isodihydrolaurolacton 1733.

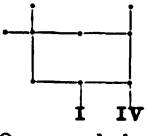
6) 

7) Isolauronolid 949.

8) Pseudocampholacton 949, 950, 1179, 1180, 1420.

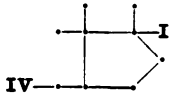
8) 

C_9H_{16} 1) Cyklogeraniolenoxycarbonsäure 1703.

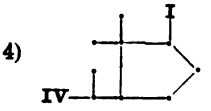
1) 

2) Oxycampholsäurederivat 1173.

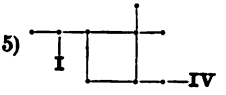
3) Oxydihydrocampholensäure 213, 215, 572, 647.

3) 

4) Oxydihydrofencholenderivat 209, 1410.

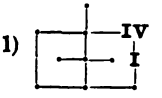
4) 

5) Pinolsäure 1159.

5) 

Lactone:

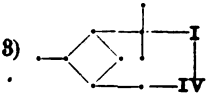
1) Campholid und Derivate 397, 400, 401, 917, 939, 1025, 1173, 1422, 1423.

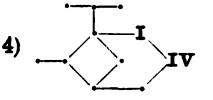
1) 

2) Dihydrocampholenlacton, Pinohydrocampholenlacton 213, 215, 572, 638, 1159.

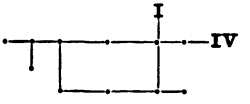
2)

3—4) Lactone aus Pulegensäure 1709.

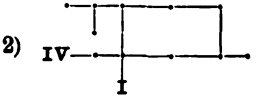
3) 

4) 

$C_{11}H_{20}$ 1) Carvomentholessigsäure 1704.



2) Mentholessigsäure 1709.

2) 

Digitized by Google

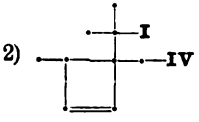
C_nH_{2n-4}

C_8H_{12} Oxydihydrocamphylsäurederivate 744, 745.

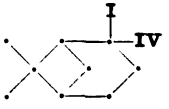
C_9H_{14} 1) Camphenilolsäure, Oxycamphenilansäure 942, 1412.

1)

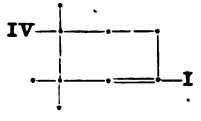
2) Carvenolsäure 927.

2) 

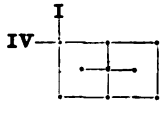
3) Nopinsäure 391.

3) 

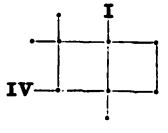
4) Oxycamphorensäure 400, 942, 1427.

4) 

5) Oxyfenchensäure 736, 737, 1408, 1409.

5) 

6) Oxysäure aus Pulegenolid 734.

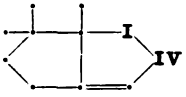
6)  [?]

7) Sabinensäure 1157.

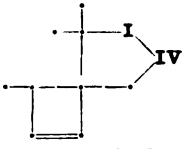
8) Teresantalsäurederivat 1182.

Lactone:

1) Campholenlacton (Campholenolid, Dihydrocampholenolacton, Didehydro-, Dehydrocampholenolacton) 216, 573, 1731.

1) 

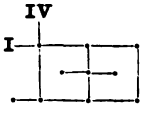
2) Carvenolid 927.

2) 

3) Pulegenolid 734.

4) Teresantalsäurelacton 1182.

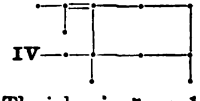
$C_{10}H_{16}$ Fencho-(Fencholen-)carbonsäure 209, 736, 1408.



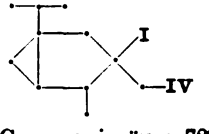
$C_{11}H_{18}$ 1) Isothujolessigsäure 1158.

1)

2) Pulegolessigsäure 1709.

2) 

3) Thujolessigsäure 1158.

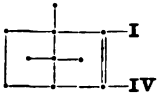
3) 

$C_{14}H_{24}$ [?] Caparrapinsäure 722.

Digitized by Google

C_nH_{2n-6}

$C_{10}H_{14}$ Camphocarbonsäure (Enolform) 57, 58, 62, 401, 1729, 1730.



$C_{12}H_{20}$ *Lacton* aus Citral und Jodessigsäureester 1702.

C_nH_{2n-10}

$C_{16}H_{22}$ Phenyloxyhomocampholsäure 1174, 1416.

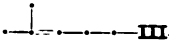
C_nH_{2n-12}

$C_{16}H_{20}$ Podocarpinsäure 1395.

—CHO (II); —CO— (III)

C_nH_{2n-1}

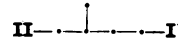
C_7H_{12} Methyloktenonal 924.



—CHO (II); —CO·OH (IV)

C_nH_{2n}

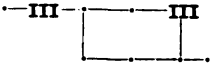
C_5H_{10} Methylhexanalsäure 1398.



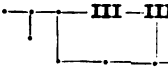
—CO—; —CO— (III)

C_nH_{2n}

C_7H_{14} Diketon aus Dihydrocarvon 203.



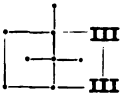
C_8H_{16} Menthandionderivat 565.



C_nH_{2n-2}

C_9H_{14} 1) Campherchinon 62, 403, 574, 632, 741, 947, 1415, 1719, 1722, 1723.

1)



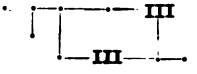
Halogenderivate 214, 574, 697, 741, 942, 1167, 1417, 1423, 1696, 1697.

Sulfosäuren 575, 952, 953, 1728, 1729.

Stickstoffderivate 57, 214, 401—403, 574, 739, 945, 1168, 1171, 1172, 1204, 1415, 1722, 1724, 1725, 1726, 1859.

2) Methylpropenyldihydroresorcin 1400.

2)



C_9H_{16} Carbofenchonon (Oxycarbofenchonon 736, 1408.

$C_{18}H_{34}$ Dicampholyl 59.

C_nH_{2n-4}

$C_{13}H_{22}$ 1) Acetyljonon 1399, 1703, 1704.

2) Acetylpseudojonon 1399.

C_nH_{2n-6}

$C_{18}H_{30}$ 1) Dicamphanhexandion 577, 578.

2) Dicampher 577, 578.

3) Dicarvelon 925—927.

4) Dieucarvelon 926.

C_nH_{2n-8}

$C_{18}H_{28}$ 1) Dicamphendion 577.

2) Dicamphenhexandion 577, 578.

Digitized by Google

C_nH_{2n-10}

$C_{14}H_{18}$ Phenylcamphersäurederivat 61.

C_nH_{2n-12}

$C_{15}H_{18}$ Benzoylcampher (Diketoform) 1413, 1719, 1721.

C_nH_{2n-16}

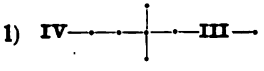
$C_{20}H_{24}$ Diphenylverbindung aus Camphersäureanhydrid 61.

—CO— (III); —CO·OH (IV)

C_nH_{2n+1}

C_6H_{12} Isopropyllävulinsäure 1151, 1713, 1714.

C_7H_{15} 1) Geronsäure 756, 1152.

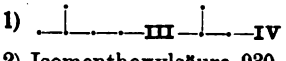
1) 

2) Isogeronsäure 726, 1151, 1152.

2)

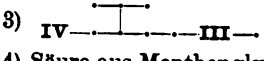
3) Tetrahydroisolauronsäure 949.

C_8H_{17} 1) Dimethyloktanonsäurederivat 54.

1) 

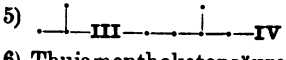
2) Isomenthoxylsäure 930.

3) Isopropylheptanonsäurederivat 1174.

3) 

4) Säure aus Menthenglykol 53.

5) Säure aus Menthon 929.

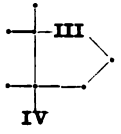
5) 

6) Thujamenthoketonsäure 1714.

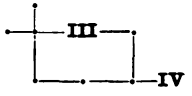
C_nH_{2n-1}

C_7H_{12} 1) Camphoceonsäure 941.

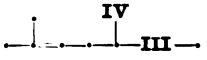
2) Camphononsäure 954, 1173, 1180, 1427, 1724, 1734.

2) 

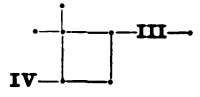
3) Dihydroisolauronsäure 744, 745, 949.

3) 

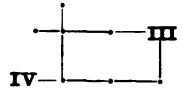
4) Methylheptenoncarbonsäure 50.

4) 

5) Pinononsäure 391.

5) 

C_8H_{15} 1) Camphonsäure 1174, 1427.

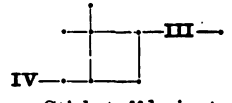
1) 

2) Didehydroketocampholensäure 216.

3) Ketonsäure aus Isothujon 1713.

4) Ketonsäure [?] aus Fenchen 209.

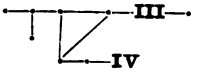
5) Pinonsäure 208, 215, 390, 391, 396, 569, 572, 855, 932, 1159, 1408.

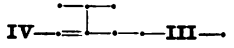
5) 

Stickstoffderivate 208, 391.

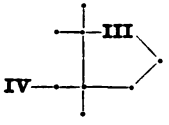
Digitized by Google

6—7) Tanacetketonsäuren (Thujaketonsäure) 569.

6) 

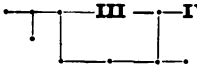
7) 

8) Trimethylketopentamethylenessigsäure [?] 1722.

8) 

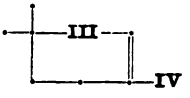
C_9H_{17} 1) Isopropylmethylketohexamethylencarbonsäure 1404.

2) Menthoncarbonsäure 565.

2) 

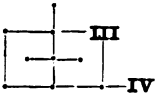
C_nH_{2n-3}

C_7H_{11} Isolauron(on)säure 740, 744—746, 949, 1180.



C_8H_{13} Isolauronylameisensäure (Isolauronylcyanid) 949.

C_9H_{15} Camphocarbonsäure (Ketoform, Cyancampher) 57, 62, 397, 401, 1171, 1173, 1729, 1730.



$C_{10}H_{17}$ Methylcamphocarbonsäure (Methylcyancampher) 57, 58, 62, 1729, 1730.

C_nH_{2n-5}

C_9H_{13} 1) Alloketodihydrocampholytische Säure 403.

2) Ketopinsäure 392.

3) Ketosäure aus Verbenon 1160.

$C_{12}H_{19}$ 1) Allylcamphocarbonsäure 1730.

2) Citralidenacetessigsäure 1399.

3) Cyklocitralidenacetessigsäure (Jononcarbonsäure) 1399.

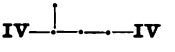
C_nH_{2n-7}

$C_{18}H_{29}$ Camphanoncamphersäure 578.

—CO·OH; —CO·OH (IV)

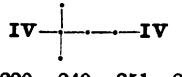
C_nH_{2n}

C_4H_6 α-Methylglutarsäure 727, 1648.

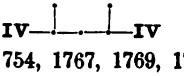


C_5H_{10} 1—4) Dimethylglutarsäuren:

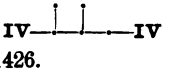
1) 746, 1177, 1180.

1) 

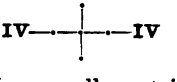
2) 229, 249, 251, 252, 266, 267, 270, 271, 449, 452, 464, 603, 743, 1213, 1215, 1229, 1754, 1769, 1866.

2) 

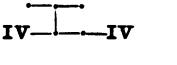
3) 1754, 1767, 1769, 1779.

3) 

4) 1426.

4) 

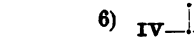
5) Isopropylbernsteinsäure 1401, 1713.

5) 

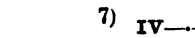
Digitized by Google

6—7) Methyladipinsäure:

6) 49, 53, 251, 450.

6) 

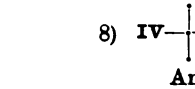
7) 54, 178, 408—410, 1398, 1405, 1406, 1639, 1642, 1648, 1698.

7) 

Ester 178, 359, 545, 548.

Anilid 408, 1404.

8) Trimethylbernsteinsäure 167, 252, 449, 747, 1117, 1815, 1866.

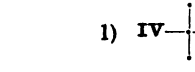
8) 

Anhydrid 249, 447, 1117.

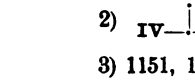
Anil 1117.

C_6H_{12} 1—3) Dimethyladipinsäuren:

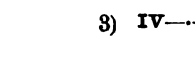
1) 1152.

1) 

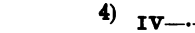
2) 86, 252, 766, 1464.

2) 

3) 1151, 1180.

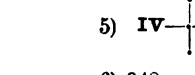
3) 

4) β-Methylpimelinsäure 567.

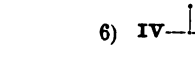
4) 

5—6) Trimethylglutarsäuren

5) 216.

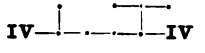
5) 

6) 948.

6) 

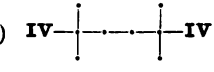
C_7H_{14} Methylisopropylglutarsäure [?] 1215, 1754.

C_8H_{16} Methylisopropyladipinsäure (Dihydrocamphersäure) 743, 950, 1732.



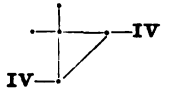
C_9H_{18} 1) Dihydrohomocamphersäure 1180.

2) Tetramethyladipinsäure 950.

2) 

C_nH_{2n-2}

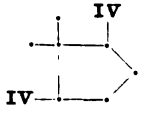
C_5H_6 Caronsäure 406, 924, 1511.



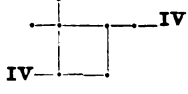
C_6H_{10} 1) Norpinsäure 1160.

2) Säure aus Camphersäure 61.

C_7H_{12} 1) Apocampher- (Campho-pyr-, Mesocamphopyr-, Norcampher- Pyrocampher)säure 215, 393, 738, 1180, 1409, 1426, 1427.

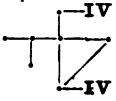
1) 

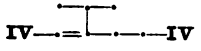
2) Pinsäure 390.

2) 

Digitized by Google

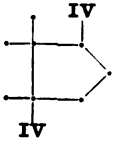
8—4) Tanacetogen-(Tanaceton-)dicarbonsäuren 723, 1157, 1713.

3) 

4) 

C_8H_{14} Alloisocamphersäure s. Camphersäure.

1) Camphersäuren 13, 56, 60—62, 208, 210—212, 215, 217—219, 355, 393, 397, 401, 403—406, 574—576, 696, 738, 743, 744, 746, 748, 783, 784, 861, 938, 947, 948, 950, 951, 1163, 1173, 1175, 1176, 1245, 1412, 1416, 1417, 1420, 1422, 1557, 1708, 1721, 1722, 1727, 1731—1733, 1819.

1) 

Salze 1731.

Anhydrid 61, 212, 217, 218, 401, 403, 575, 632, 743, 948, 950, 1077, 1163, 1173, 1176, 1179, 1180, 1253, 1420, 1721.

Ester 217, 401, 403, 950, 951, 1077, 1175, 1176, 1179, 1708, 1731.

Halogenderivat 401.

Stickstoffderivate (u. a. Cyanlauronsäure) 60, 61, 211, 218, 401—403, 742, 947, 1176, 1177, 1422, 1423, 1696, 1697, 1721, 1726, 1732.

2) Isocamphersäuren (Formel s. Camphersäure) (0, 61, 212, 355, 401, 575, 576, 743, 861, 947, 1175, 1176, 1557.

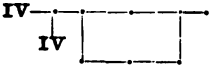
Anhydrid 211.

Ester 1175.

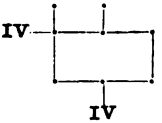
Stickstoffderivate 211, 212, 947.

Mesocamphersäure (Gemenge von d-Campher- u. l-Isocamphersäure) 748.

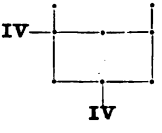
3) Methylcyklohexanmalonsäure 1406.

3) 

4) Pseudocamphersäure 743, 784.



4) oder

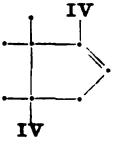


C_9H_{16} Homocampher- (vgl. Hydroxycamphocarbon-)säure 62, 396, 397, 1173 (vgl. 1415, 1730).

Methylcamphersäure 1179.

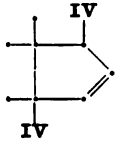
C_nH_{2n-4}

C_8H_{12} 1) Dehydrocamphersäure 1732, 1819.

1) 

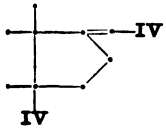
Digitized by Google

2) Isodehydrocamphersäure 1733, 1819.

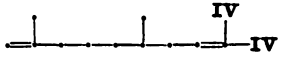
2)


3) Säure aus Hydroxycamphersäure 218.

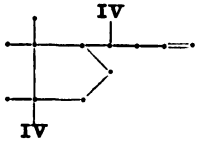
C_9H_{14} Dehydrohomocamphersäure 1173.



$C_{11}H_{18}$ Citronellalidencyanessigsäure 923.



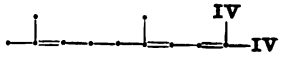
$C_{13}H_{20}$ Allylhomocamphersäure 1730.



$C_{15}H_{26}$ Dimethylcyklohexylmalonsäure 1406.

C_nH_{2n-6}

$C_{11}H_{16}$ Citralidenmalonsäure 923.
Citralidencyanessigsäure 725, 923, 924, 1149, 1150, 1152.



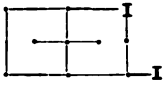
$C_{16}H_{26}$ Allocamphothetsäure 217, 403.

$C_{18}H_{30}$ Dicamphandisäure 578.

—OH; —OH; —OH (—I)
bezw.
—OH; —O— (—I—)

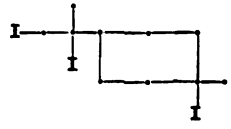
C_nH_{2n-8}

C_9H_{15} Anhydroderivat: Fenchenol 209, 736.

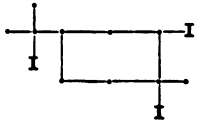


$C_{10}H_{17}$ 1) Pinolalkoholderivat 933.
2—5) Trioxyhexahydrocymole (Menthantriole, Trioxyterpane).

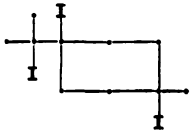
2) 932, 1710, 1711.

2)


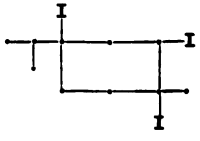
3) 395, 730—732.

3)


4) 206.

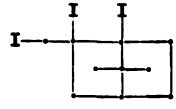
4)


5) 54.

5)


C_nH_{2n-10}

$C_{10}H_{15}$ 1) Camphenderivat 1720.

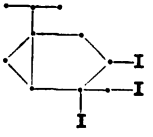
1)


Digitized by Google

2) Fenchanderivat 1162.

3) Pinolderivat 933.

4) Sabinolglycerin 1157.

4) 

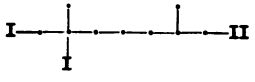
C_nH_{2n-7}

$C_{10}H_{18}$ Camphenderivat 571.

—OH; —OH (–I); —CHO (–II)

C_nH_{2n-1}

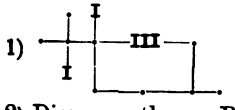
C_9H_{17} Dioxydihydrocitronellal 1398.



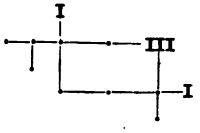
—OH; —OH (–I); —CO— (–III–)

C_nH_{2n-2}

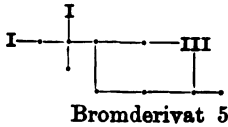
C_9H_{16} 1) Dioxydihydropulegon: Dibromid 1242, 1243.

1) 

2) Dioxymenthon: Bromid 395.

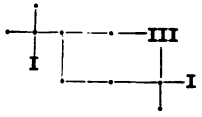
2) 

3) Ketoglykol aus Dihydrocarvon 203.



Bromderivat 52, 202, 204.

4) Ketoterpin aus Dibromtetrahydrocarvon 730, 731.

4) 

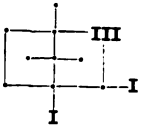
Bromderivat 202, 730.

Stickstoffderivate (Terpineolnitrosokörper) 724, 1148, 1710.

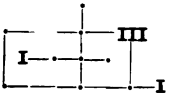
C_nH_{2n-4}

C_9H_{14} 1–2) Dioxycampher: Halogenderivate.

1) 214, 215, 400, 574, 1242, 1417, 1423, 1696, 1697, 1724, 1727, 1728.

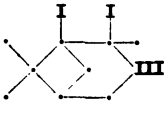
1) 

2) 399, 404.

2) 

Stickstoffderivate 399, 1419, 1423, 1727–1729.

3) Dioxypinon: Nitrosobromderivat 1159.

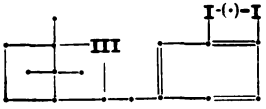
3) 

C_nH_{2n-12}

$C_{16}H_{20}$ 1) Dioxybenzylcampherderivat 402.

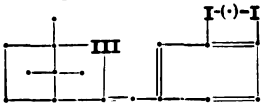
Digitized by Google

2) Piperonylcampher 939, 1165.

2) 

C_nH_{2n-14}

$C_{16}H_{18}$ Piperonal-(Piperonyliden-)campher 939, 1165, 1166.



C_nH_{2n-18}

$C_{23}H_{28}$ Anhydroderivat aus Tetrahydrocarvon und Benzaldehyd 919.

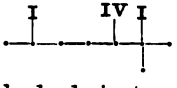
C_nH_{2n-20}

$C_{23}H_{28}$ Anhydroderivat aus Carvenon und Benzaldehyd 919.

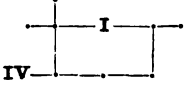
$[OH]_2$ (–I); $-CO \cdot OH$ (–IV)
bezw.
$-OH$; $-O-CO-$ (–I–IV–)

C_nH_{2n-1}

C_8H_{15} Cinogensäure (Methoäthylolhexanolsäure) 732, 1402.

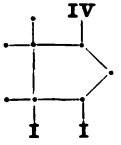


Anhydroderivat: Cinen-(Cineolen-)säure 732, 1154, 1402.



C_nH_{2n-3}

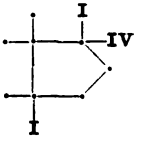
C_8H_{13} 1) Dihydroxycamphoceensäure 941.



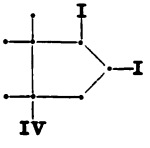
2) Dioxydihydrocampholytische Säure 1177, 1426.

3) Dioxydihydroinfracampholensäure: Bromderivate 1180, 1426.

4) Dioxydihydroisolauronolsäure: Bromderivat 745.



5) Dioxydihydrolauronolsäure: Bromderivat 1178.

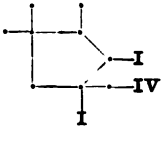


Lactone:

Hydroxycampholacton 744, 1178.

Oxycamphoceanlacton 941.

C_9H_{15} 1) Campholenoxyd-(Dihydroketocampholen-)säure: Anhydroderivat 573, 637, 1731, 1817.

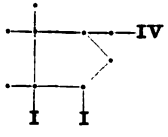


Digitized by Google

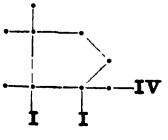
2) Dioxycampholencarbonsäure:
Bromsulfoderivat 1728.

3—4) Dioxydihydrocampholensäuren:

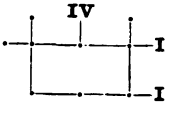
3) (Syn) 215, 390 396; (Anti) 215.



4) 572, 1731.



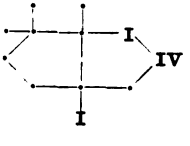
5) Dioxydihydrocyklogeraniumsäure 1152.



Lactone:

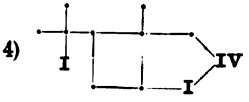
1) Brom*lacton* aus Fencholensäure 736, 1408.

2) Oxycampholen*lacton:*
Bromderivat 573, 1731, 1817.



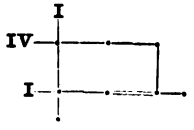
3) Oxycampholid 400.
Bromderivat 400, 942, 1174.

4) Oxy*lacton* aus Pulegenolid 734.



C_nH_{2n-5}

C_8H_{11} Dioxytetrahydroxylylsäure:
Bromderivat 1422.



C_9H_{12} [?] 1) Oxycamphonsäure-*lacton:* Bromderivat 1174.

2) Oxy*lacton* [?] aus Dibromcampholid 400.

3) „Pinarin“ *Lacton* [?] aus Pinensäure 392.

C_nH_{2n-7}

$C_{12}H_{17}$ Dioxysantalensäure:
Bromderivat 1446.

C_nH_{2n-9}

$C_{16}H_{22}$ Oxyphenyloxyhomocampholsäure:
Bromderivat 1416.

C_nH_{2n-11}

$C_{16}H_{21}$ Oxyphenoxycampholsäure:
Bromderivat 1416.

—OH (–I); [—CO—]$_2$ (–III–)

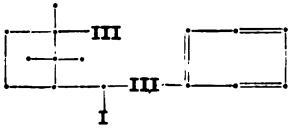
C_nH_{2n-3}

C_8H_{12} Oxycampherchinon:
Halogenderivate 741, 953, 1417, 1696, 1697.
Sulfosäuren 575, 742.

Digitized by Google

C_nH_{2n-11}

$C_{15}H_{19}$ Benzoyloxycampher: Halogenderivate 1417, 1719, 1723, 1727.

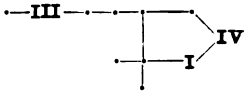


-OH (I); -CO- (III); CO · OH (IV)
bezw. **-O-CO-; -CO-**

C_nH_{2n}

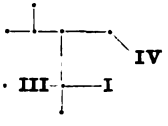
C_8H_{16} 1) Homoterpenylsäuremethylketon (*Lacton* = Methoäthylheptanonolid) 390, 391, 396, 407, 730, 731, 1408.

1)



2) Keto*lacton* aus Thujamenthon und Isothujon („Isothujaketonsäure") 1151, 1713, 1714.

2)

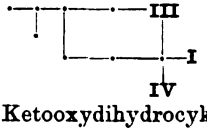


C_nH_{2n-2}

C_7H_{12} Ketonsäure aus α-Campholytsäure 1177.

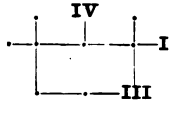
C_8H_{14} 1) „Campholsäure" 59, 60, 216 vgl. 1173, 1174.

1)



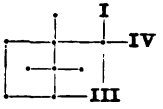
2) Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure 1152.

2)



C_nH_{2n-4}

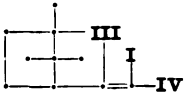
C_9H_{14} Hydroxycamphocarbonsäure (Homocamphersäure) 62, 396, 397, 574, 1173.



Benzolazocyancampher 62.

C_nH_{2n-6}

$C_{10}H_{14}$ Campheroxalsäure (Enol-Form) 740, 741, 947, 1170, 1415 (vgl. 573).



$C_{42}H_{78}$ [?] β-Manelemisäure 1700.

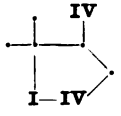
C_nH_{2n-16}

$C_{35}H_{54}$ α-Manelemisäure 1700.

—OH (I); [—CO · OH]$_2$ (IV)
bezw.
—O—CO—; —CO · OH

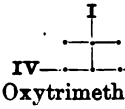
C_nH_{2n-1}

C_5H_9 Terebinsäure (*Lacton*) 50, 406, 407, 924, 934.



C_6H_{11} 1) Diaterpenylsäure (*Lacton*: Terpenylsäure) 54, 406, 730, 731, 931, 934, 1180, 1715.

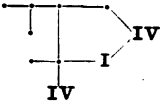
1)



2) Oxytrimethylglutarsäure 948.

Digitized by Google

C_7H_{12} *Lacton*säure aus Isothujon 1713, 1714.



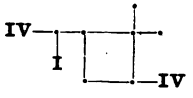
C_nH_{2n-3}

C_6H_8 [?] Oxydationsproduct der Camphersäure 61.

C_7H_{11} 1) Hydroxypyrocamphensäure 1180.

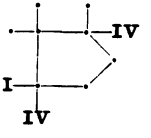
2) Oxypinsäure 390.

2)

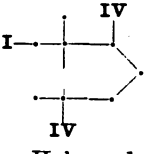


C_8H_{12} Hydroxycamphersäuren 218, 404, 405, 951, 1732.

α



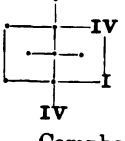
π



Halogenderivate 161, 212, 218, 219, 399, 403, 404, 576, 744, 745, 951, 1178, 1416, 1423, 1425, 1557, 1724, 1731, 1732, 1733.

Anhydroderivat 218.

*Lacton*säure:

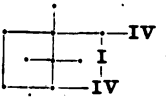


Camphansäure 211, 212, 218, 219, 358, 389, 404, 405, 576, 577, 740, 744—746, 855, 952, 953, 1105, 1112, 1177, 1178, 1419, 1423—1425, 1732, 1733.

Stickstoffderivate 404, 953, 1105, 1112, 1419, 1423, 1424, 1724, 1733.

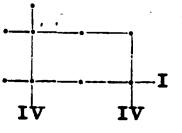
C_9H_{15} 1) Homocamphansäure: *Lacton* 1173.

1)

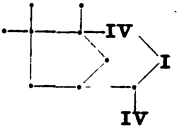


2) Hydroxydicarbonsäure aus Camphonsäure 1174, 1175.

2)

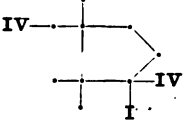


Lacton 1174, 1175.



3) Hydroxyhomocamphersäure:

3)



Bromderivat 1173.

C_nH_{2n-9}

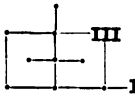
$C_{13}H_{21}$ Oxyhydrociteresantalsäure 1182.

Digitized by Google

[—CO—]$_2$ (III); —CO · OH (IV)

C_nH_{2n-8}

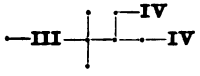
C_9H_{16} Campheroxalsäure (Keto-Form) 573 (vgl. 740, 741, 947, 1170, 1415).



—CO— (III); [—CO · OH]$_2$ (IV)

C_nH_{2n}

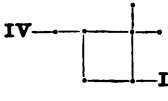
C_7H_{14} Isoketocamphersäure 396.



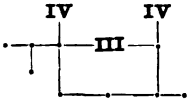
C_nH_{2n-2}

C_9H_{10} Dimethylcyklopentanondicarbonsäurederivat 950.

C_7H_{12} Pinoylameisensäure 391.



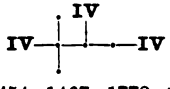
C_9H_{16} Menthondicarbonsäure 565.



[—CO · OH]$_3$ (IV)

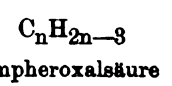
C_nH_{2n-1}

C_5H_9 Dimethyltricarballylsäuren 1) 941, 1177, 1179, 1773, 1866.

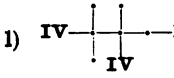


2) 454, 1467, 1772, 1773.

3) 452, 453.



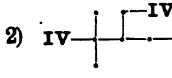
C_6H_{11} 1) Camphoronsäure 218—220, 406, 518, 577, 588, 747, 748, 948, 954, 1180, 1733, 1734.



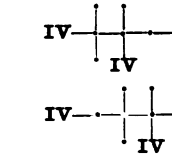
Halogenderivate 220, 747.

Stickstoffderivate 220, 747.

2) Isocamphoronsäure 215, 396, 406, 738, 748, 953, 1174, 1180, 1724.

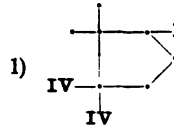


C_7H_{12} Homocamphoronsäure 954.

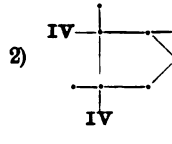


C_nH_{2n-3}

C_7H_{11} 1) Camphen-(Camphoyl-, Carboxylapocampher-)säure 215, 393, 738, 940.



2) Camphotricarbonsäure 358, 405, 577, 745, 746, 947.



Digitized by Google

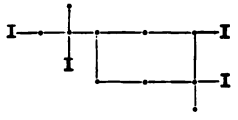
3) Dreibasische [?] Säure aus Bromcamphersäure 219.

[−OH]$_4$ (−I)
bezw.
[OH]$_2$; −O− (−I−)

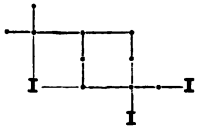
C_nH_{2n-4}

$C_{10}H_{16}$ 1) Isopinolglykol: Dibromid 933.

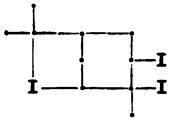
2) Limonetrit-(Dipenten-)derivate 52, 59, 171, 206, 855, 928, 1153, 1394, 1711.

2) 

3) Nopinolglykol 934.

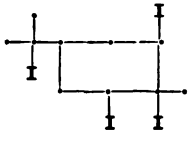
3) 

4) Pinolglykol 54, 487, 562, 784, 735, 932—934.

4) 

Pinoloxyd 933, 934.

5) Sobrerythrit 562, 898, 933.

5) 

$C_{15}H_{26}$ Calameon (doppelter Ringäther) 1734.

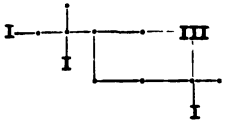
C_nH_{2n-6}

$C_{10}H_{14}$ Campher-Tetrahalogenderivate 571.

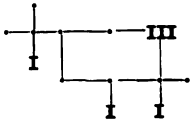
[−OH]$_3$; −CO−

C_nH_{2n-8}

C_9H_{16} 1) Dihydrocarvon: Bromderivat 204.

1) 

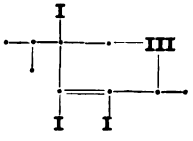
2) Keton aus Pinolchlorhydrin 735.

2) 

Halogenderivat: Carvontribromid (?) 204, 926.
Stickstoffderivate:
Pinolisonitrosochlorid 933.
Pinolnitrosochlorid 933.

C_nH_{2n-5}

C_9H_{12} Trioxythujon: Bromderivat 207.



[−OH]$_3$; −CO·OH
bezw.
[−OH]$_2$; −O−CO−

C_nH_{2n-2}

C_9H_{16} Dioxycampholidderivat 400, 942.

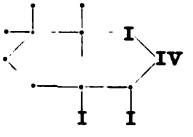
Digitized by Google

C_nH_{2n-4}

C_8H_{12} Trioxycamphylsäure: Halogenderivat 744.

Trioxydihydroinfracampholensäure: Halogenderivat 1180 1426.

C_9H_{14} Dioxycampholensäure: *Lacton* 1731.
Dibromid 1731.



[?] Oxydationsproduct des Camphers 939.

C_nH_{2n-6}

C_9H_{12} Bromoxy*lacton* [?] aus Dibromcampholid 400.

C_nH_{2n-10} [?]

$C_{20}H_{48}$ Callitrolsäure 1396.

$[-OH]_2$; $[-CO-]_2$

C_nH_{2n-6}

$C_{12}H_{20}$ Dihydroxydicampher: Bromderivat 574.

$[-OH]_2$; $-CO-$; $-CO \cdot OH$

C_nH_{2n-3}

C_8H_{13} Dihydroxycamphonsäure: Bromderivat 1174.

C_nH_{2n-7}

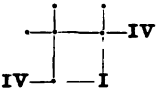
$C_{10}H_{18}$ Hydroxycampheroxalsäure: Bromderivat 740.

$[-OH]_2$; $[-CO \cdot OH]_2$; bezw. $-O-$; $[-CO \cdot OH]_2$ und $[-O-CO-]_2$

C_nH_{2n-2}

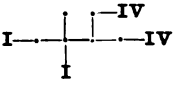
C_6H_{10} 1) Anhydrosäure aus Camphersäure 948.

1)

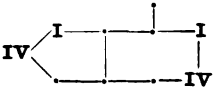


2) Oxyterpenylsäure: *Lacton* 89, 928.

2)

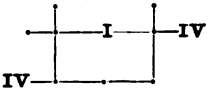


Dilacton 928.



C_8H_{14} Dihydroxymethylisopropyladipinsäure:

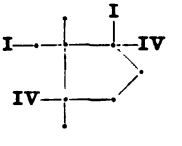
Anhydroproduct: Cineolsäure 732, 1154, 1155, 1402.



C_nH_{2n-4}

C_8H_{12} 1) Dihydroxycamphersäure: Halogenderivate 219, 745, 951, 1423.

1)



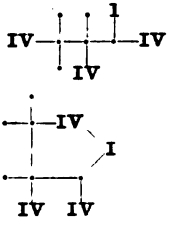
2) Hydroxycamphansäure: *Lacton* 405, 745, 951, 953, 1424.

Digitized by Google

—OH; [—CO · OH]$_3$
bezw.
—O—CO—; [—CO · OH]$_2$

C_nH_{2n-2}

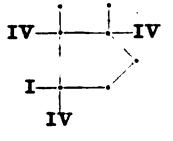
C_6H_{10} Oxycamphoronsäure 219—221, 747, 748, 1734, 1868.



Lacton: Camphoransäure 220, 747, 1734.

C_nH_{2n-4}

C_7H_{10} Hydroxycamphotricarbonsäure 405, 745.



[—CO—]$_2$; [—CO · OH]$_2$

C_nH_{2n-10}

$C_{14}H_{18}$ Dicampherylsäure 952.

[—OH]$_5$

C_nH_{2n-3}

$C_{10}H_{17}$ Dekanpentolderivat 723.

C_nH_{2n-5}

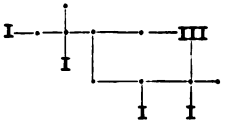
$C_{10}H_{15}$ Menthanpentole: Dipentenbromderivat 1711.
Pinolbromderivat 54, 932, 933.

$C_{15}H_{25}$ Calameonchlorderivat (doppelter Ringäther) 1734.

[—OH]$_4$; —CO—

C_nH_{2n-4}

C_9H_{14} Menthantetrolon: Carvonbromderivat 52, 204.



[—OH]$_3$; —CO—; —CO · OH

C_nH_{2n-7}

C_9H_{11} Trihydroxycamphonlactonderivat 1174.

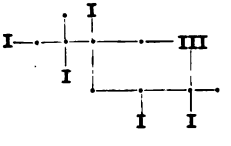
C_nH_{2n-9}

$C_{15}H_{21}$ Calameonsäure (doppelter Ringäther) 1734.

[—OH]$_5$; —CO—

C_nH_{2n-5}

C_9H_{13} Menthanpentolon: Carvonbromderivat 204.



[?]

[—OH]$_4$; —CHO; —CO · OH

*Glucuronsäure*derivate:
Borneol- 1383, 1697, 1717.
Camphenol- 1393, 1697.

Digitized by Google

Citral- 1150.
Menthol- 1383, 1697, 1705.
Phellandren- 1393.
Pinenol- 1393.
Sabinenol- 1393.
Thujonoxydhydrat- 1393, 1697.

8. Santoningruppe.

Allgemeines.

Seite
Wedekind 1428

Einzelverbindungen.

C_nH_{2n}

C_9H_{16} Santoren 957

$C_nH_{2n-2}O$

$C_9H_{14}O$ Santoron 957

$C_nH_{2n-8}O_2$

$C_{14}H_{20}O_2$ Pyrophotosantonsäure 1736

$C_nH_{2n-12}O_2$

$C_{15}H_{18}O_2$ Hyposantonin . . 221

$C_nH_{2n-10}O_3$

$C_{15}H_{20}O_3$ Desmotroposantonige Säure 221, 222, 721, 1736, 1737
Hydrometasantonin 1736
Hyposantoninsäure 221
Isohyposantoninsäure 221
Isosantonige Säure 956
Santonige Säure 221, 222

$C_nH_{2n-12}O_3$

$C_{15}H_{18}O_3$ Chromosantonin . 1736
Desmotroposantonin . . 221, 720, 721, 856, 857, 955, 1736, 1737
Isodesmotroposantonin 721
Metasantonin . . 956
Santonin . 221, 720, 955, 956, 1183, 1428, 1631

$C_nH_{2n-8}O_4$

$C_{15}H_{22}O_4$ Dihydrosantoninsäure 221

$C_nH_{2n-10}O_4$

$C_{15}H_{20}O_4$ Dehydrophotosantonsäure. . . . 1736
Isosantonsäure . . 222
Metasantonsäure . 956
Santonsäure . 222, 955, 956

$C_nH_{2n-12}O_4$

$C_{14}H_{16}O_4$ Arteminsäure . . 1736
$C_{15}H_{18}O_4$ Artemisin . . 1428, 1736

$C_nH_{2n-8}O_5$

$C_{12}H_{16}O_5$ Ketosantonsäure . 957
$C_{15}H_{22}O_5$ Isophotosantonsäure 1736
Photosantonsäure . 1736

$C_nH_{2n-10}O_6$

$C_{15}H_{20}O_6$ Dihydroxyisophotosantonsäure . 1737

$C_nH_{2n-22}O_6$

$C_{30}H_{38}O_6$ Bisdihydrosantonsäure 1183
Disantonige Säure 222

$C_nH_{2n-16}O_7$

$C_{15}H_{14}O_7$ Triketosantonsäure 957

Digitized by Google

9. Ammoniumverbindungen.

Basen mit asymmetrischem Kohlenstoff sind bei den Stammkörpern in den vorhergehenden Kapiteln sowie im folgenden 10. „Alkaloidgruppe“ zu suchen.

Allgemeines.

Seite

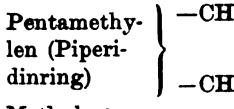
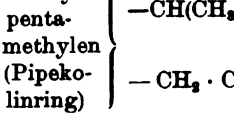
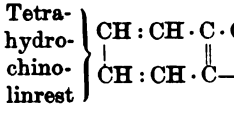
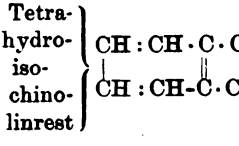
Kipping: Hydrindaminderivate . . . . . 1737—1738
Le Bel: Stereochemie des Stickstoffs 866, 957
Marckwald und Droste-Hülshoff: Vergebliche Activirungsversuche . . . 957
Pope und Harvay: Spaltung der Benzylphenylallylmethylammoniumsalze . . 1429
Reychler: Stereochemie des Stickstoffs . . . . . 1606—1608
— —: Spaltungsversuche . . 1737
Ries: Chloroplatinate aliphatischer Amine 1617
Wedekind: Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs 958
— —: Zwei asymmetrische Stickstoffatome 1608
— —: Modelle 1758
Werner: Constitution der Ammoniumverbindungen 1598—1601

Specielle Fälle.

R′

1. Methyl $-CH_3$
2. Aethyl $-C_2H_5$
3. Propyl / Isopropyl $-C_3H_7$
4. Butyl / Isobutyl $-C_4H_9$
5. Amyl / Isoamyl $-C_5H_{11}$
6. Allyl $-C_3H_5$
7. Phenyl $-C_6H_5$
8. Benzyl $-CH_2 \cdot C_6H_5$
9. Naphtyl $-C_{10}H_7$
10. Essigsäurerest $-CH_2 \cdot CO \cdot OR$

R″

11. Aethylen $-CH_2 \cdot CH_2-$
12. Propylen $-CH(CH_3) \cdot CH_2-$
13. Pentamethylen (Piperidinring)

14. Methylpentamethylen (Pipekolinring)

15. Tetrahydrochinolinrest

16. Tetrahydroisochinolinrest


Typen.

$X-NH_2R'$

R′ = 1 1617.
= 2 1617.
= 3 1617.

$X-NH_2R'_2$

1+1 1617, 1791.
1+2 1617.
1+3 1617.
2+2 1617.

Digitized by Google

2+3 1617.
2+4 1617, 1791.
2+5 1617, 1641.
2+9 1728.
3+3 1617, 1791, 1792.
3+4 1617.
5+5 1617, 1641.

X—NH R'_3

1+1+1 1617.
1+1+2 1617, 1791.
1+1+9 1728, 1737.
1+2+2 1606, 1617, 1791.
1+2+3 1617.
1+2+9 1728, 1737.
1+3+3 1617.
2+2+2 528, 1617.
2+2+3 1617.
2+2+9 1728, 1737.
2+3+3 1617, 1791.
2+3+4 1617.
2+4+4 1617, 1792.
3+3+3 1617, 1792.
3+4+4 1617.

X—NR'_4

1+1+1+1 1617, 1619.
1+1+1+4 1600, 1793.
1+2+2+5 1600.
1+2+3+4 866, 957, 1109.
1+2+6+7 958.
1+6+7+8 867, 958, 959, 1109, 1429, 1606, 1607, 1738.
2+2+2+2 1617, 1619, 1792.
2+6+7+8 958.
3+3+3+3 1617, 1619, 1792.
4+6+8+10 959.

X—NR'_2 R″

1+5 +14 1428.
1+6 +15 958.
1+10+15 959.
2+3 +13 590.
2+8 +16 1452.
8+10+13 958.

x—NH_2 R'_2; x—NH R'_3

1+1; 1+1+3 1617.

X—N(R′R″)—R″—(R′R″)N—X

(10+16) + 11 + (10+16) 1608, 1738.

X—NR″ $\left\{\begin{matrix} R'' \\ R'' \end{matrix}\right\}$ R″N—X

13 $\left\{\begin{matrix} 11 \\ 11 \end{matrix}\right\}$ 13 1609.

13 $\left\{\begin{matrix} 11 \\ 12 \end{matrix}\right\}$ 13 1600.

10. Alkaloidgruppe,

Derivate von Stickstoffringen

Allgemeines.

Bibliographie.

Barnay: Alcaloïdes usuels etc. 1430
Brühl, Hjelt, Aschan: Pflanzenalkaloide 1184
Chausse: Constitution etc. 960
Clautrian: Nature et organisation des alcaloïdes etc. 1430

Digitized by Google

Dohme: Geschichte etc . . 1184
Guareschi: Einführung etc. 410, 579
Léger: Chinaalkaloide . . 410
Moureau: Constitution etc. 410
Schmidt: Erforschung der Constitution etc. 1184
Scholtz: Künstlicher Aufbau 579
Werner: Referirende Zusammenfassung 1738

Physikalisches.

Wyrubow 15

Prüfungen und Bestimmungen.

Astruc 1430
Behrens 67
Falières. 960
Formanek 223
Hatscher 1739
Gordin 960
Kippenberger . 223, 960, 1184
Kunz-Krause 750
Linke 1430
Linde 960, 1184
Pozzi-Escot 1430, 1739
Prescott und Gordin . . 750
Prölss. 1337, 1430
Schaer 960
Schindelmeiser 1430
Schmidt. 1184
Scholtz 960
Springer 1738, 1739
Surre 1739

Specielle Fälle.

$C_nH_{2n+3}N$

$C_{10}H_{23}N$

Dihydrodimethylconiin 580.

$C_nH_{2n+1}N$

$C_6H_{13}N$

Isopipekolin 64, 411, 412.

Pipekolin 65, 224, 411, 412, 860, 873, 1185, 1878.

$C_7H_{15}N$

Aethylpiperidin 750, 1184, 1185.

Dimethylpiperidin = Lupetidin 65, 864, 960, 1185, 1431, 1586.

Isolupetidin 864, 960, 1431, 1586.

Methylpipekolin 65, 1342.

$C_8H_{17}N$

Aethylpipekolin 873, 961.

Coniin 5, 18, 64, 65, 223, 224, 299, 412, 413, 543, 580, 693, 694, 751, 859, 860, 864, 873, 960, 1185, 1348, 1431, 1432, 1452, 1739, 1878.

Copellidin = Methyläthylpiperidin 224, 299, 413, 864, 1185, 1432. 1586.

Dimethylpipekolin 65.

Isoconiin 64, 412, 414, 1432, 1452.

Isocopellidin 224, 413, 1432, 1586.

Propylpiperidin 580, 873, 1185.

Trimethylpiperidin 1432.

$C_9H_{19}N$

Methylconiin 64, 580, 873, 1348, 1739.

Propylpipekolin 961.

$C_{10}H_{21}N$

Aethylconiin 961, 1431.

Dimethylconiin 65, 580.

$C_{11}H_{23}N$

Isoamylpipekolin 961.

Propylconiin 1431.

$C_{13}H_{27}N$

Isoamylconiin 1432.

$C_nH_{2n-1}N$

$C_7H_{13}N$

Tropanin 433, 497.

$C_8H_{15}N$

Conicein 223, 412.

Granatanin 431, 433, 497, 499, 583.

Lupinidin 423, 586.

Digitized by Google

Scopolidin 1742.
Tropan = Hydrotropidin 582, 754, 1099, 1188, 1434, 1532.

$C_nH_{2n-3}N$

$C_8H_{13}N$
Tropidin 582, 754, 1189, 1434, 1435, 1532, 1741.

$C_nH_{2n-7}N$

$C_{10}H_{13}N$
Tetrahydrochinaldin 65, 859, 867, 962, 963, 1188.

$C_{11}H_{15}N$
Dimethyltetrahydrochinolin 751.
Tetrahydrotoluchinaldin 963.

$C_{12}H_{17}N$
Methylphenylpiperidin 1185, 1740.

$C_nH_{2n-21}N$

$C_{15}H_9N$
Thebenidin 1446.

$C_nH_{2n-2}N_2$

$C_{21}H_{40}N_2$
Lupinin 423, 586, 1750.

$C_nH_{2n-6}N_2$

$C_{19}H_{14}N_2$
Metanicotin 65, 225, 1434.
Nicotimin 1434.
Nicotin 65, 224, 225, 360, 581, 695, 701, 757, 961, 1187 1434, 1614, 1631, 1740.

$C_{13}H_{20}N_2$
Collidinpiperidin 224.

$C_{16}H_{26}N_2$
Collidinconiin 224.

$C_nH_{2n-8}N_2$

$C_{10}H_{12}N_2$
Nicoteïn 1434.

$C_nH_{2n-10}N_2$

$C_{10}H_{10}N_2$
Nicotyrin 224, 1188.

$C_nH_{2n-12}N_2$

$C_{10}H_8N_2$
Nicotellin 1434.

$C_nH_{2n-14}N_2$

$C_{21}H_{28}N_2$
Dihydrostrychnolin 756.

$C_nH_{2n-16}N_2$

$C_{19}H_{22}N_2$
Desoxycinchonidin 426, 756.
Dihydrocinchen = Desoxycinchonin 227, 756, 962.

$C_{21}H_{26}N_2$
Strychnolin 756.

$C_nH_{2n-18}N_2$

$C_{19}H_{20}N_2$
Cinchen 227, 756.

$C_nH_{2n-22}N_2$

$C_{16}H_{20}N_2$ (?)
Lupinidin 423, 586.

$C_nH_{2n+1}ON$

$C_8H_{17}ON$
Con(h)ydrin 1185.
Methylpipekolylalkin 579.
Pseudoconydrin 1432.

$C_nH_{2n-1}ON$

$C_7H_{13}ON$
Tropigenin 429.
ψ-Tropigenin 430.

$C_8H_{15}ON$
Hygrin 223, 1189.
Oxygranatanin 431.
Tropin 281, 410, 427—429, 459, 582, 583, 752, 753, 754, 968, 1099, 1188, 1189, 1434, 1435, 1438, 1741.

Digitized by Google

ψ-Tropin 428, 429, 430, 459, 582, 753, 754, 968, 1188, 1189, 1435, 1741.

$C_9H_{17}ON$
Methylgranatolin 428, 432, 1438.

$C_{10}H_{19}ON$
Lupinin 423, 586, 1750.

$C_{11}H_{21}ON$
Methyllupinin 1750.

$C_nH_{2n-3}ON$

$C_7H_{11}ON$
Nortropinon 429.

$C_8H_{13}ON$
aus Lupin 228.
Methyltroponin 428.
Tropinon 427, 428, 429, 431, 582, 753, 754, 1099, 1188, 1435, 1438.

$C_nH_{2n-5}ON$

$C_{10}H_{15}ON$
Ephedrin 1749.

$C_nH_{2n-9}ON$

$C_{10}H_{11}ON$
Aethylindolinon 581.

$C_{20}H_{31}ON$
Samandaridin 969.

$C_nH_{2n-11}ON$

$C_{10}H_9ON$
Echinopsin 1196.

$C_nH_{2n-2}ON_2$

$C_{13}H_{24}ON_2$
Cuskhygrin 223, 1189.

$C_nH_{2n-4}ON_2$

$C_{10}H_{16}ON_2$
Nicotol 225.
Nicoton 225.

$C_nH_{2n-6}ON_2$

$C_{10}H_{14}ON_2$
Oxynicotin = Nicotal 224, 225.

$C_{15}H_{24}ON_2$
Lupanin 423, 585, 968, 1749.
aus Lupinus 228.

$C_nH_{2n-8}ON_2$

$C_{10}H_{12}ON_2$
Cotinin 66.

$C_{11}H_{14}ON_2$
Cytisin = Sophorin = Ulexin 68, 422, 586, 1189, 1196, 1444.

$C_{15}H_{22}ON_2$
Anagyrin 1196.

$C_nH_{2n-12}ON_2$

$C_{20}H_{40}ON_2$
Samandrin 969.

$C_nH_{2n-14}ON_2$

$C_{19}H_{24}ON_2$
Hydrocinchonin 227, 755, 1337, 1442.

$C_nH_{2n-16}ON_2$

$C_{19}H_{22}ON_2$
Allocinchonin = Apocinchonin = Apoisocinchonin = Isoapocinchonin 16, 755, 965, 1190, 1439—1441, 1572, 1582, 1744, 1745.
Cinchonicin 171, 226, 227, 583, 965, 1189.
Cinchonidin 15, 67, 171, 426, 583, 883, 1439.
Cinchonifin 66, 965, 1442.
Cinchonin 66, 67, 171, 226, 227, 303, 426, 583, 755, 756, 965, 1061, 1189—1191, 1284, 1440, 1441, 1557, 1572, 1744, 1754.
Salze 14, 15, 695, 864, 865, 882, 883, 887, 1107, 1110, 1116, 1135, 1190, 1371, 1655, 1656, 1674, 1675.
Cinchotin 227, 583, 965, 1441, 1442.
Cinchotoxin 226, 583, 965, 1189.

Digitized by Google

Homocinchonin 965.
Isocinchonin 755, 965, 1061, 1190, 1191, 1439, 1441, 1558, 1572, 1582, 1744.
Pseudocinchonin 965.
Tautocinchonin 755, 1441.

$C_{20}H_{24}ON_2$
Desoxychinin 426.
Desoxyconchinin 962.

$C_{21}H_{26}ON_2$
Desoxystrychnin 756.

$C_nH_{2n-18}ON_2$

$C_{21}H_{24}ON_2$
Strychnidin 756.

$C_nH_{2n-1}O_2N$

$C_5H_9O_2N$
Pyrrolidincarbonsäure 1094, 1354, 1431, 1651, 1653.

$C_6H_{11}O_2N$
Pipecolinsäure 414, 1432.

$C_7H_{13}O_2N$
Methylpiperidincarbonsäure 425.

$C_8H_{15}O_2N$
Dihydroxytropidin 226.

$C_nH_{2n-3}O_2N$

$C_7H_{11}O_2N$
Arecaïdin 1740.

$C_8H_{13}O_2N$
Arecolin 1740.
Oscin 418, 1437.

$C_9H_{15}O_2N$
Hydroecgonidin 583.
Merochinen 228, 583, 584, 1189, 1191.

$C_{10}H_{17}O_2N$
Tropeïne (Acetyl etc.) 69.

$C_{14}H_{25}O_2N$
Carpaïn 1196.

$C_nH_{2n-5}O_2N$

$C_9H_{13}O_2N$
Anhydroecgonin 583, 753.

$C_nH_{2n-11}O_2N$

$C_{15}H_{19}O_2N$
Mandragorin 758, 1435.

$C_nH_{2n-13}O_2N$

$C_{22}H_{31}O_2N$
Atisin 420.

$C_nH_{2n-17}O_2N$

$C_{17}H_{17}O_2N$
Apomorphin 1747.

$C_{18}H_{19}O_2N$
Methylapomorphin 1747.

$C_{19}H_{21}O_2N$
Dimethylapomorphin 1747.

$C_{20}H_{23}O_2N$
Dimethylapomorphimethin 1747.

$C_nH_{2n}O_2N_2$

$C_{14}H_{28}O_2N_2$
Tropinpinakon 753.

$C_nH_{2n-6}O_2N_2$

$C_{10}H_{14}O_2N_2$
Pilocarpidin 422, 581, 752, 1187.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$
Pilocarpin 422, 572, 961, 1186, 1432, 1433, 1740, 1741.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$
Methylisopilocarpin 1187.

$C_nH_{2n-10}O_2N_2$

$C_{10}H_{10}O_2N_2$
Ticonin 66.

$C_nH_{2n-14}O_2N_2$

$C_{19}H_{24}O_2N_2$
Oxycinchotin 1441, 1442.

Digitized by Google

$C_nH_{2n-16}O_2N_2$

$C_{19}H_{22}O_2N_2$
Apochinin 228.
Oxycinchonin 66.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$
Chinidin 14, 427, 863, 1430, 1743.
Chinin 67, 171, 227, 426, 427, 756, 757, 1430, 1439, 1675, 1743, 1744.
Conchinin 426, 1745.

$C_nH_{2n-20}O_2N_2$

$C_{21}H_{22}O_2N_2$
Strychnin 171, 750, 756, 966, 1184, 1192, 1430, 1442, 1739, 1745, 1746, 1859.
Salze 15, 16, 694, 757, 864, 1116, 1125, 1135, 1155, 1192, 1646, 1651, 1655, 1656.

$C_{23}H_{26}O_2N_2$
Brucin 67, 171, 427, 695, 750, 966, 967, 1155, 1184, 1192, 1430, 1442, 1739, 1745, 1746, 1859.
Salze 757, 855, 864, 896, 1135, 1651, 1652, 1674, 1675, 1680.

$C_{26}H_{32}O_2N_2$
Ibogin 1445.

$C_nH_{2n-38}O_2N_6$

$C_{52}H_{66}O_2N_6$
Ibogain 1445.

$C_nH_{2n-3}O_3N$

$C_7H_{11}O_3N$
Ecgoninsäure 1438, 1523.

$C_9H_{15}O_3N$
Ecgonin 410, 429, 430, 582, 753, 754, 964, 1052, 1188, 1434, 1435, 1438, 1742.

$C_nH_{2n-5}O_3N$

$C_{10}H_{15}O_3N$
Damascenin 1196.
Scopolein 69.

$C_{10}H_{17}O_3N$
Mezcalin 421, 758, 1443.

$C_nH_{2n-7}O_3N$

$C_{11}H_{15}O_3N$
Anhalamin 1443.

$C_{12}H_{19}O_3N$
Pellotin 420, 758.

$C_nH_{2n-9}O_3N$

$C_{11}H_{13}O_3N$
Hydrastinin 228.

$C_{12}H_{15}O_3N$
Anhaloniain 421.
Anhalonin 421, 758.
Anhalonidin 758.
Hydrocotarnin 419, 756, 1748.

$C_{13}H_{17}O_3N$
Lophophorin 421, 758.

$C_nH_{2n-11}O_3N$

$C_{12}H_{13}O_3N$
Cotarnin 756, 814, 1195, 1748.

$C_{18}H_{23}O_3N$
Atropin 410, 417, 583, 750, 753, 964, 1188, 1430, 1435, 1739, 1741.
Hyoscyamin 417, 583, 754, 758, 964, 1189, 1435, 1739, 1741.

$C_nH_{2n-15}O_3N$

$C_{17}H_{19}O_3N$
Morphin 67, 171, 228, 416, 417, 750, 757, 966, 967, 1192, 1193, 1430, 1442, 1443, 1739, 1746.

$C_{18}H_{21}O_3N$
Bebirin 422.
Beeberin 757.
Buxin 757.
Codeïn 68, 417, 757, 966, 967, 1192, 1430, 1739, 1746.
Isocodeïn 1443.

Digitized by Google

$C_{19}H_{29}O_3N$
Methylisomorphimethin 1443.
Methylmorphimethin 67, 417, 1192, 1535, 1746.
Aethylmorphin 967, 1192.

$C_nH_{2n-17}O_3N$

$C_{18}H_{19}O_3N$
Thebenin 421, 1446.

$C_{19}H_{21}O_3N$
Methebenin 969.
Oxyacanthin 228.
Thebaïn 421, 969, 1192, 1747.

$C_{20}H_{23}O_3N$
Aethebenin 969.

$C_{21}H_{25}O_3N$
Prothebenin 969.

$C_nH_{2n}O_3N_2$

$C_{14}H_{28}O_3N_2$
Chrysanthemin 225.

$C_nH_{2n-16}O_3N_2$

$C_{18}H_{20}O_3N_2$
Cinchotenin 226, 227.

$C_{22}H_{28}O_3N_2$ oder $C_{23}H_{30}O_3N_2$ vgl. a. $C_{22}H_{30}O_4N_2$
Yohimbin 969, 1446, 1750.

$C_nH_{2n-3}O_4N$

$C_7H_{11}O_4N$
Hexahydrochinolinsäure 415, 468.
Hexahydrocinchomeronsäure 584.
Loiponsäure 425, 584.

$C_8H_{13}O_4N$
Cincholoiponsäure 227, 425, 584.
Tropinsäure 226, 428, 432, 582, 640, 658, 754, 1188, 1435.

$C_9H_{15}O_4N$
Homotropinsäure = Granatsäure 432.

$C_{10}H_{17}O_4N$
Aethylcincholoiponsäure 585.

$C_nH_{2n-9}O_4N$

$C_{12}H_{15}O_4N$
Cotarnin 756, 814, 1195, 1748.

$C_nH_{2n-11}O_4N$

$C_{20}H_{19}O_4N$
Berberin 228, 424, 1191, 1443, 1444, 1745.

$C_nH_{2n-13}O_4N$

$C_{17}H_{21}O_4N$
Atroscin 418, 754, 755, 964, 1435—1437.
Hyoscin 417, 418, 583, 754, 755, 964, 1435—1437, 1742.
Scopolamin 68, 418, 755, 964, 1435, 1436.

$C_nH_{2n-15}O_4N$

$C_{17}H_{21}O_4N$
Cocain 410, 430, 753, 754, 965, 1189, 1430, 1438, 1446, 1743.

$C_{19}H_{23}O_4N$
Corytuberin 1749.

$C_{20}H_{25}O_4N$
Laudanidin 68.
Laudanin 68, 1749.
Tetrahydropapaverin 751, 858, 1193.

$C_{21}H_{27}O_4N$
Laudanosin = Methyltetrahydropapaverin 1194, 1749.

$C_{22}H_{29}O_4N$
Aethyllaudanin 1749.

$C_nH_{2n-17}O_4N$

$C_{21}H_{25}O_4N$
Corybulbin 68, 424, 1444.
Glaucin 1445.
Isocorybulbin 1748.

$C_{22}H_{27}O_4N$
Corydalin 68, 228, 424, 758, 1444, 1748.

Digitized by Google

$C_nH_{2n-19}O_4N$

$C_{19}H_{19}O_4N$
Bulbocapnin 424, 1749.

$C_{20}H_{21}O_4N$
Canadin = Hydroberberin 424, 1443.
Papaverin 68, 964, 1192—1194, 1430, 1739.

$C_{21}H_{23}O_4N$
Corydin 1748, 1749.
Dihydrohomochelidonin 1445.

$C_nH_{2n-21}O_4N$

$C_{21}H_{21}O_4N$
aus Corybulbin 425.

$C_{22}H_{23}O_4N$
Dehydrocorydalin 424, 757.

$C_nH_{2n-23}O_4N$

$C_{20}H_{17}O_4N$
Berberin s. bei $C_{20}H_{19}O_4N$.
Chelerythrin 1196, 1444—1446.

$C_nH_{2n-25}O_4N$

$C_{20}H_{15}O_4N$
Sanguinarin 1196, 1445, 1446, 1750.
Chelerythrin s. o. $C_{20}H_{17}O_4N$.

$C_nH_{2n-14}O_4N_2$

$C_{22}H_{30}O_4N_2$ oder $C_{23}H_{32}O_4N_2$
vgl. auch $C_{22}H_{28}O_3N_2$.
Yohimbin 969, 1446, 1750.

$C_{31}H_{46}O_4N_2$
Septentrionalin 425.

$C_nH_{2n-18}O_4N_2$

$C_{23}H_{28}O_4N_2$
Vellosin 68.

$C_nH_{2n-15}O_5N$

$C_{19}H_{23}O_5N$
Laurotetanin 758.

$C_nH_{2n-19}O_5N$

$C_{19}H_{19}O_5N$
Stylopin 1750.

$C_{21}H_{23}O_5N$
Cryptopin 1749.
Heroin = Diacetylmorphin 758.
Homochelidonin 758, 1196, 1445, 1446.

$C_nH_{2n-21}O_5N$

$C_{20}H_{19}O_5N$
Chelidonin 1444, 1445, 1750.
Macleyin 758.
Protopin 758, 1196, 1445, 1446, 1750.

$C_{21}H_{21}O_5N$
Corycavamin 1748.
Isocorycavamin 1749.

$C_nH_{2n-18}O_5N_2$

$C_{24}H_{30}O_5N_2$
Methylbrucin 967.

$C_nH_{2n-15}O_5N_5$

$C_{27}H_{39}O_5N_5$
Pauçin 69.

$C_nH_{2n-21}O_6N$

$C_{21}H_{21}O_6N$
Hydrastin 68.

$C_nH_{2n-23}O_6N$

$C_{23}H_{23}O_6N$
Corycavin 424, 1748.

$C_nH_{2n-20}O_6N_2$

$C_{24}H_{28}O_6N_2$
Hydrodicotarnin 585.

Digitized by Google

$C_nH_{2n-32}O_6N_2$

$C_{34}H_{36}O_6N_2$
Pseudomorphin = Dehydromorphin 416, 417.

$C_{35}H_{38}O_6N_2$
Methylpseudomorphin 416, 417.

$C_nH_{2n-25}O_6N_3$

$C_{35}H_{45}O_6N_3$
Yohimbenin 969, 1750.

$C_nH_{2n-21}O_7N$

$C_{21}H_{21}O_7N$
Methylnorisonarcotin 419.

$C_{22}H_{23}O_7N$
Isonarcotin 418, 419, 585.
Narcotin 68, 418, 966, 1192.

$C_nH_{2n-34}O_7N_2$

$C_{40}H_{46}O_7N_2$
Staphisagroin 969.

$C_nH_{2n-11}O_8N$

$C_{25}H_{39}O_8N$
Pseudoaconin 419, 585.

$C_{27}H_{43}O_8N$
Cevin 966.

$C_nH_{2n-19}O_8N$

$C_{25}H_{41}O_8N$
Pyrojapaconin 1195.

$C_nH_{2n-50}O_8N_2$

$C_{34}H_{18}O_8N_2$
Lappaconitin 425.

$C_nH_{2n-7}O_9N$

$C_{25}H_{43}O_9N$
Japaconin 1195.

$C_nH_{2n-9}O_9N$

$C_{25}H_{41}O_9N$
Aconin 66.

$C_nH_{2n-11}O_9N$

$C_{24}H_{37}O_9N$
Pyraconin 66.

$C_nH_{2n-15}O_9N$

$C_{32}H_{49}O_9N$
Cevadin 966.
Veratrin 756, 1430.

$C_nH_{2n-19}O_9N$

$C_{32}H_{45}O_9N$
Pyrojapaconitin 1195.

$C_nH_{2n-17}O_{10}N$

$C_{32}H_{47}O_{10}N$
Japbenzaconin 1195.
Taxin 1750.

$C_nH_{2n-21}O_{10}N$

$C_{31}H_{41}O_{10}N$
Pyraconitin 66.

$C_{37}H_{53}O_{10}N$ (?)
Taxin 1750.

$C_nH_{2n-23}O_{10}N$

$C_{34}H_{45}O_{10}N$
Pyropseudoaconitin 585.

$C_{37}H_{51}O_{10}N$ (?)
Taxin 1750.

$C_nH_{2n-19}O_{11}N$

$C_{32}H_{45}O_{11}N$
Methylbenzaconin 420.

$C_{34}H_{49}O_{11}N$
Japaconitin 966, 1195, 1430.

$C_{35}H_{51}O_{11}N$
Methyljapaconitin 1195.

Digitized by Google

$C_nH_{2n-21}O_{11}N$

$C_{34}H_{47}O_{11}N$

Aconitin 66, 225, 226, 420, 1195, 1430.

Isoaconitin 66.

Pikro-ψ-aconitin 419.

Veratrylpseudoaconin 585.

$C_nH_{2n-23}O_{12}N$

$C_{36}H_{49}O_{12}N$

Pseudoaconitin 226, 419, 585, 966, 1430.

$C_nH_{2n-17}O_{13}N_2$

$C_{36}H_{55}O_{13}N_2$

Cynoctonin 425.

11. Verschiedene Naturprodukte.

Alcornin $C_{32}H_{34}O$ 1196

Anthesterin $C_{28}H_{48}O$ oder $C_{29}H_{50}O$ 1751

Eiweissstoffe:

Albumin . . . . . 1447—1448

Antipepton 1751

Columbinin 1197

Cystin 1654, 1751

Histidin 1637, 970

Paranucleïnsäure 1448

Pepsin 1752

Protamin 1752

Protein 1752

Sericin 1752

Flechtenstoffe:

Ceratin 1752

Decarbusnol 1753

Dilichesterinsäure 1197

Illurinsäure 1447

Leprarin 1447

Lichesterinsäure 1197

Lobarsäure 1447

Paralichesterinsäure . . . 1197

Parrelsäure 1752

Placodiolin 1447

Protolichesterinsäure . . . 1752

Rhizocarpsäure . . . 1447, 1752

Stictaurin 1447

Usnarsäure 1752

Usnidinsäure 1447, 1752

Usninsäure . . 970, 1197, 1446, 1447, 1752, 1753

Usnolsäure 1753

Usnonsäure 970

Gallenstoffe:

Biliansäure 749

Cholal-, Chol-säure . 222, 1196, 1614

Choleïnsäure 223

Desoxycholsäure 223

Podophyllotoxin, Pikropodophyllotoxin $C_{15}H_{14}O_6$. 749—750

Quassol $C_{40}H_{70}O+H_2O$ [?] . . 69

Robbenöl 749

Rübenharzsäure $C_{22}H_{36}O_2$ . . 720

Samaderin $C_{30}H_{34}O_{11}$ . . . 1447

Sitosterin $C_{29}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$ 560, 1752

Styresinol $C_{16}H_{26}O_2$ 1146

Digitized by Google

12. Schwefelverbindungen.

R′, R″, R‴:
1 = Methyl = $-CH_3$
2 = Aethyl = $-C_2H_5$
3 = Propyl = $-C_3H_7$
4 = Phenacyl = $-CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
5 = Essigsäurerest = $CH_2 \cdot CO \cdot OH$
6 = β-Propionsäurerest = $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$
7 = α-Propionsäurerest = $-CH(CH_3) \cdot CO \cdot OH$

$X-S \begin{cases} R' \\ R'' \\ R''' \end{cases}$ X = Anion

Combinationen.

1+2+3 Methyläthylisopropyl-Sulfinderivate 1100
1+2+4 Methyläthylphenacyl-Sulfinderivate 1101, 1636
1+2+5 Methyläthyl-Thetinderivate 867, 1101
1+2+6 Methyläthyl-Thetinderivate 1100
1+2+7 Methyläthyl-Thetinderivate 1100

$Ac(R'R'')S-[CR_2]_x-C(R'R''R''')$ 1100

$Ac(R'R'')S-[CR_2]_x-S(R',R'')Ac$ 1100

$Ac(R')S \begin{Bmatrix} [CR_2]_x \\ [CR_2]_x \end{Bmatrix} C(R'R'')$ 1100

$Ac(R')S \begin{Bmatrix} [CR_2]_x \\ [CR_2]_x \end{Bmatrix} S(R')Ac$ 1100

13. Selenverbindungen.

$X-Se \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5 \\ CH_2 \cdot CO \cdot OH \end{cases}$ Methylphenyl-Selenetinderivate 1635—1636

14. Zinnverbindungen.

$X-Sn \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{cases}$ Methyläthylpropyl-Zinnderivate . . . 1101, 1102

Digitized by Google

15. Phosphorverbindungen.

$X-P$ { CH_3, C_2H_5, C_6H_5, R — Methyläthylphenyl-Phosphoniumderivate . . 1342
R = $-C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tolyl); = $-C_9H_{11}$ (Pseudocumyl).

$O=P$ { R′, R″, R‴ — Phosphorsäurederivate . . . . . 1342, 1609—1610

16. Arsenverbindung.

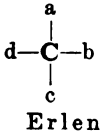
$J-As$ { CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $CH_2 \cdot C_6H_5$ — Methyläthylphenylbenzyl-Arsoniumjodid 1637

III. Geometrische Isomerie optisch inaktiver Körper.

Allgemeines. Vgl. I. L (Isomerie). S. XV.

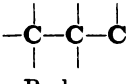
Aschan, Structur- und stereo-chemische Studien etc. 231
Berthelot, Dynamische Isomerie . . . . . 230—231
Blanshard, Allotropie — Isomerie — Analogie . . 69
Claus, Stereoisomerie etc. . 69
Griner, C_6-Reihe 433
Kehrmann, Stabilitätsunterschiede 759
Klinger, Alloergatie . . . 971
Lespieau, Bezifferungsvorschlag 229
Michael, Alloisomerie . 233—234
Wislicenus, Modelle . . 1753

Specielle Typen.

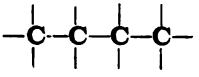

Erlenmeyer jun. . . . 974

Auwers 586
Bischoff 586

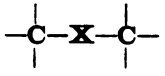
Bone und Sprankling 1198—1199
Knorr . . . . . 435—436
Knorr und Haber . . . 71
Thorpe und Young . . 1754


Rabe 1198
Schiff 976, 977

Digitized by Google



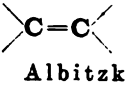
Griner . . . . . 433—434



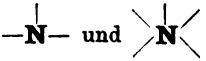
Bischoff 588

Ring-cis-trans-Isomerie.

Aschan . 231—232, 1601, 1755
Baeyer und Villiger . 588
Bischoff 588
Braren und Buchner 1448—1449
Buchner 230
Erlenmeyer jun. . 1757—1758
Hantzsch und Silberrad 1200
Harries 587, 1756
Jacobson . . . . 1755—1756
Kehrmann und Woulfson 974
Lean 975
March und Gardner. . 434
Meyer und Jacobson . 1754
Michael 1200
Noyes 233
Pauly und Harries . . 759
Perkin, Thorpe, Walker 1200
Piloty und Steinbock . 1756
Sand und Singer . . . 1712
Skraup . . . . . 1754—1755
Wislicenus . . . 1449—1450



Albitzky 1202
Bischoff 437
Brühl 1203
Claisen 436
Eibner 1451
Fittig 975
Griner 433
Japp und Tingle . . . 589
Kanonnikow 1335
Klages und Tetzner . 1758
Klinger 971
Knorr 436
Knorr und Haber . . . 71
Liebermann und Riiber 1202
Michael 436, 1450
Noyes 233
Paal und Stern 975
Perkin . . . . . 588—589
Rabe 1198
Schiff 976
Schunck und Marchlewski 234
Stobbe 975
Thomas-Mamert . . . 589
Traube 354
Willstätter 1452
Wislicenus . . . 1200—1201



(Vgl. II, C., S. XXIII.)

Aschan 977
Béhal 437, 438
Behrend 437
Bischoff . 437, 438, 588, 759
Brereton Evans . . . 590
Brühl 590, 763
Groschuff 1452
Hantzsch und Werner 438
Knorr 435
Kraft 438
Lachmann 1208
Ladenburg . . . 437, 1452
Le Bel 438
Lossen 79
Mamlock und Wolffenstein 1458
Meyer 437
Miller und Plöchl . 78, 437
Rijn, van 759
Traube 590
Wedekind 1758

Digitized by Google

Wedekind und Oechslen 1452
Werner 439
Willgerodt 439
Young und Annable . 589—590

>C=N—C<

Cohen 73
Eibner 1451
Eibner und Peltzer . . 1203
Hantzsch 78
Hantzsch und Hornbostel . . . . . 590—591
— — und Mai 235
— — und Schwab . . . 1453
Miller und Plöchl . 78—79
Simon . . . 73, 234, 438, 591
Vaubel 440
Walther 591
Wheeler und Johnson 1454

>C=N—O—

Abbegg 978
Angelico und Montalbano 1204
Auwers und Meyer . . 591
Beckmann und Götze . 591
Biddle 978
Bischoff 1456
Bridge und Morgan . 978
Brühl 167, 763
Claus und Häfelin . . 439
Dunstan und Goulding 1455
Francesconi und Parrozzani 1456
Goldschmidt und Röder 235
Graul und Hantzsch . 762
Grimaldi 1759
Hantzsch und Lucas 234—235
— — und Werner . . . 591
Hartley und Dobbie . 1203
Henrich 592
Kehrmann 759
Lossen . . . . . 79—81
Simon 438, 591
Wedekind 1456
Werner 439
Whiteley 1760
Zimmermann 1758

>C=N—S—

Hantzsch und Witz . 1453

>C=N—N<

Bamberger und Schmidt 1454—1455
Biltz 979
— — und Amme 1759
Bülow 761
Busch 1455
Ekenstein und Bruyn . 1663
Freund 440
Hantzsch und Hornbostel . . . . . 590—591
Harries und Kaiser . 979
Henrich 592
Marckwald 979
Scholtz 979
Simon 438

>C—N=N—R

Angeli 78
Bamberger 77—78, 235—239, 440—443, 595, 983, 1207
— — und Meimberg . . 237
— — und Müller . . . 1208
— — und Rüst 1207
Blomstrand . . 238, 441—442, 594, 595
Bottens 1763
Brühl . . 347, 596, 763, 1205
Bülow 761
Claus 237, 596
Dybowski und Hantzsch 1763
Gerilowski und Hantzsch 442
Goldschmidt und Merz 596

Digitized by Google

Hantzsch 74—77, 238—241, 443, 592, 593—594, 760—761, 983, 1204—1205, 1206—1207, 1760—1761, 1762, 1763
— — und Blagden . . 1207
— — und Danziger . 594-595
— — und Davidson 443, 760
— — und Engler . 1205—1206
— — und Euler . 1456—1457
— — und Freese . . . 241
— — und Gerilowski 240, 443
— — und Perkin . . . 594
— — und Pohl . . 1761—1762
— — und Sauer 761
— — und Schmiedel 592—593
— — und Schulze 237—238, 240—241
— —, Schumann und Engler 981
— — und Singer . . . 593
— — und Wechsler . . 1762
Knövenagel 241
Marquardt 241
Oddo und Ampolla . . 444
Pechmann 240, 242
— — und Frobenius . . 242
Schraube und Schmidt 761
Tröger und Ewers . . 1763
Walther 242, 596
Werner 1600

Metallverbindungen.

Cushman 1209
Jörgensen 70, 983
Kremann 1764
Kurnakow 69
Pfeiffer 1764
Reizenstein 445
Werner 242—246, 971—973, 984, 1457—1458

Diverse Typen.

Aschan: vierwerthiger Schwefel . . . . . 977—978
Bamberger: Oxyazobenzole. . . . . 1763—1764
Hantzsch: Nitramināther 762
Henriques: zweiwerthiger Schwefel 81
Peters: Jodoniumverbindungen 1764
Reynolds: Silicodiphenyldiimid 1209
Siegfried: Baryumsuccinat 230
Stockes: Metaphosphorige Säure 242
— — Phosphiminsäure 444—445

Unerklärte Isomerien.

Behrend und Dietrich: Methylharnsäure . . . 973
Fischer u. Ach: Methylharnsäure 758, 973
Wegscheider: Hemipinpropylestersäuren . . 229—230
Werner und Kunz; Schmidt: Phenanthrylamin 1458

Specielle Fälle.

1. C, H.

C_nH_{2n} 596, 1209
C_nH_{2n-10} 1765
C_nH_{2n-16} . . 246, 445, 597, 984, 1210, 1458, 1765
C_nH_{2n-22} 1210

2. C, Cl.

C_2Cl_6 445

3. C, H, Cl.

$C_nH_{2n-1}Cl$ 597
$C_nH_{2n-13}Cl$ . . . . 597—598
$C_nH_{2n-8}Cl_2$ 1210
$C_nH_{2n-14}Cl_2$ 445
$C_nH_{2n-18}Cl_2$ 246
$C_nH_{2n-12}Cl_4$ 598

Digitized by Google

$C_nH_{2n-6}Cl_6$ 246, 598

4. C, Br.

CBr_4 446

5. C, H, Br.

$C_nH_{2n-1}Br$. 445, 598—599, 1210
$C_nH_{2n-9}Br$ . . . . . 81—82
$C_nH_{2n-17}Br$ 246

$C_nH_{2n}Br_2$ . . 1210, 1459, 1765
$C_nH_{2n-2}Br_2$. 599, 763, 984, 1210
$C_nH_{2n-4}Br_2$ 1211
$C_nH_{2n-8}Br_2$ 82, 1211
$C_nH_{2n-16}Br_2$. 246, 445, 599, 1211
$C_nH_{2n-18}Br_2$ 246, 446

$C_nH_{2n-2}Br_4$ 446
$C_nH_{2n-12}Br_4$ 599

$C_nH_{2n-6}Br_6$ 446, 764

6. C, Cl, Br.

$C_2Cl_2Br_2$ 82

7. C, H, J.

$C_nH_{2n-1}J$ . . . . . 599—600

$C_nH_{2n-2}J_2$ 985

8. C, H, O.

$C_nH_{2n}O$ 600
$C_nH_{2n-2}O$ 446
$C_nH_{2n-6}O$ 1765
$C_nH_{2n-8}O$ 82, 601
$C_nH_{2n-10}O$ 247
$C_nH_{2n-14}O$ 985
$C_nH_{2n-16}O$. 82, 247, 601, 764, 985, 1211, 1459, 1765—1766
$C_nH_{2n-26}O$. 1459—1460, 1766
$C_nH_{2n-28}O$ 82
$C_nH_{2n-38}O$ 82, 601

$C_nH_{2n+2}O_2$ 247, 1460
$C_nH_{2n}O_2$ 1460
$C_nH_{2n-2}O_2$. 82—84, 247—248, 446, 601, 764, 985—986, 1211—1212, 1460—1461, 1766
$C_nH_{2n-4}O_2$ . . 84, 601, 764, 986
$C_nH_{2n-6}O_2$ 446, 602
$C_nH_{2n-8}O_2$ 84, 602
$C_nH_{2n-10}O_2$. 84-85, 248, 446-447, 602, 765, 986, 1212, 1461-1462, 1766-1767
$C_nH_{2n-12}O_2$. 248, 447, 765, 1212
$C_nH_{2n-14}O_2$. 602, 765, 987, 1212, 1462
$C_nH_{2n-16}O_2$ 602, 1767
$C_nH_{2n-18}O_2$ . . 248, 602, 1462
$C_nH_{2n-20}O_2$ 1212, 1767
$C_nH_{2n-26}O_2$ 1463, 1767

$C_nH_{2n}O_3$ . . . 85, 250, 1463
$C_nH_{2n-2}O_3$ . . . 85, 249, 603
$C_nH_{2n-4}O_3$. 249—250, 447, 603, 987, 1213—1214, 1767
$C_nH_{2n-6}O_3$. 85, 250, 447, 603, 765, 987—988, 1214, 1463, 1767
$C_nH_{2n-8}O_3$. 85, 250, 447—448, 1214
$C_nH_{2n-10}O_3$. 86, 251, 448, 765, 1214, 1463
$C_nH_{2n-12}O_3$ 988
$C_nH_{2n-14}O_3$ 988
$C_nH_{2n-16}O_3$ 989
$C_nH_{2n-18}O_3$. 765, 1214, 1463—1464, 1767—1768
$C_nH_{2n-20}O_3$ 1464, 1768
$C_nH_{2n-22}O_3$ . . . 86, 448, 989, 1464, 1768
$C_nH_{2n-24}O_3$ 1215
$C_nH_{2n-28}O_3$ 766
$C_nH_{2n-44}O_3$ 448

$C_nH_{2n}O_4$ . . 86, 449—450, 766, 994, 1464, 1768
$C_nH_{2n-2}O_4$. 86, 251-252, 448, 450, 603, 766, 989-990, 1215—1216, 1464-1465, 1769

Digitized by Google

$C_nH_{2n-4}O_4$ . . 86—87, 252—254, 450—452, 603—604, 767—768, 990—993, 1216—1217, 1465, 1769—1770
$C_nH_{2n-6}O_4$ 452, 604
$C_nH_{2n-8}O_4$ 88, 1465
$C_nH_{2n-10}O_4$. 88, 452, 993, 1465
$C_nH_{2n-12}O_4$. 88, 993—994, 1218, 1771
$C_nH_{2n-14}O_4$ . . 994, 1218—1219
$C_nH_{2n-16}O_4$ 88, 452
$C_nH_{2n-18}O_4$. 88, 254, 994, 1219, 1771
$C_nH_{2n-20}O_4$. 88, 254—255, 604, 768, 1219, 1771—1772
$C_nH_{2n-22}O_4$ 452
$C_nH_{2n-24}O_4$ 1772
$C_nH_{2n-28}O_4$ 768
$C_nH_{2n-36}O_4$ 994
$C_nH_{2n-38}O_4$ 1466

$C_nH_{2n-2}O_5$ 769
$C_nH_{2n-4}O_5$ . . 89, 452, 769, 995
$C_nH_{2n-6}O_5$ . . 452—453, 1466
$C_nH_{2n-8}O_5$ 1220, 1466
$C_nH_{2n-12}O_5$. 1220, 1466—1467, 1772
$C_nH_{2n-14}O_5$ 995
$C_nH_{2n-18}O_5$ 1772
$C_nH_{2n-22}O_5$ 605

$C_nH_{2n-2}O_6$ 453
$C_nH_{2n-4}O_6$. 453—454, 769, 995, 1467—1468, 1772—1773
$C_nH_{2n-6}O_6$. 89, 255, 455, 605, 769, 995, 1220, 1468
$C_nH_{2n-8}O_6$ 89, 995
$C_nH_{2n-10}O_6$. 89, 255, 605, 1221
$C_nH_{2n-12}O_6$ . . 995 1220, 1468, 1773
$C_nH_{2n-14}O_6$ . . 995—996, 1221, 1468, 1773
$C_nH_{2n-22}O_6$ . . . . . 455, 996, 1221—1222
$C_nH_{2n-24}O_6$ 1222
$C_nH_{2n-28}O_6$ 1468

$C_nH_{2n-4}O_7$ 605
$C_nH_{2n-8}O_7$ 90
$C_nH_{2n-10}O_7$ 455
$C_nH_{2n-18}O_7$ 1469
$C_nH_{2n-26}O_7$ 455
$C_nH_{2n-28}O_7$ 455

$C_nH_{2n-6}O_8$ 90
$C_nH_{2n-8}O_8$. 90, 255, 456, 1469
$C_nH_{2n-12}O_8$ . . . . . 90—91
$C_nH_{2n-16}O_{16}$ 1469

$C_nH_{2n-12}O_{12}$ . . . . . 255—256

9. C, O, Cl.

$C_5O\,Cl_6$ 256
$C_6O\,Cl_6$ 996

$C_6O\,Cl_8$ 770

$C_4O_2Cl_4$ 1222

$C_4O_3Cl_2$ 1222

10. C, H, O, Cl.

$C_nH_{2n-3}O\,Cl$ 1469
$C_nH_{2n-11}O\,Cl$ 1469
$C_nH_{2n-25}O\,Cl$ 1470
$C_nH_{2n-27}O\,Cl$ 1773

$C_nH_{2n-4}O\,Cl_2$ 456

$C_nH_{2n-16}O\,Cl_4$ 996

$C_nH_{2n-11}O\,Cl_5$ 1222

$C_nH_{2n-1}O_2Cl$ . . . 256, 1223
$C_nH_{2n-3}O_2Cl$ . . 91, 256—257, 456, 1470
$C_nH_{2n-5}O_2Cl$ 257, 456
$C_nH_{2n-11}O_2Cl$. 257, 1223, 1470
$C_nH_{2n-17}O_2Cl$ 456
$C_nH_{2n-19}O_2Cl$ . . . 997, 1773

$C_nH_{2n-4}O_2Cl_2$ 257
$C_nH_{2n-6}O_2Cl_2$ . . . 1470, 1774
$C_nH_{2n-10}O_2Cl_2$ 257

$C_nH_{2n-1}O_2Cl_3$ 997

Digitized by Google

$C_nH_{2n-1}O_3Cl$ . . . 997, 1223
$C_nH_{2n-7}O_3Cl$ 91, 257
$C_nH_{2n-13}O_3Cl$ 1774
$C_nH_{2n-6}O_3Cl_2$ 91, 256
$C_nH_{2n-9}O_3Cl_3$ 288
$C_nH_{2n-5}O_4Cl$. 91, 258, 606, 770, 1223, 1470, 1774
$C_nH_{2n-4}O_4Cl_2$. 91—92, 258—259
$C_nH_{2n-6}O_4Cl_2$ 259
$C_nH_{2n-18}O_4Cl_4$ 1774
$C_nH_{2n-8}O_5Cl$ 259
$C_nH_{2n-9}O_5Cl_5$ 606
$C_nH_{2n-5}O_6Cl$ 1470
$C_nH_{2n-22}O_6Cl_4$ 1775
$C_nH_{2n-26}O_8Cl_4$ 1775

11. C, O, Br.

$C_4O_3Br_2$ 1223

12. C, H, O, Br.

$C_nH_{2n-11}OBr_5$ 1223
$C_nH_{2n-8}O_2Br$ . . 92, 259, 1224
$C_nH_{2n-11}O_2Br$. 259—260, 456—457, 770, 997, 1224, 1470—1471
$C_nH_{2n-19}O_2Br$. 457, 1471, 1775
$C_nH_{2n-2}O_2Br_2$ 92, 1124
$C_nH_{2n-4}O_2Br_2$ . . 260, 457, 1471
$C_nH_{2n-10}O_2Br_2$. 260, 770, 1471—1472
$C_nH_{2n-12}O_2Br_2$ . . 260, 997, 1775
$C_nH_{2n-20}O_2Br_2$ . . . 1225, 1775
$C_nH_{2n-26}O_2Br_2$ 1470
$C_nH_{2n-5}O_2Br_3$ 260
$C_nH_{2n-2}O_2Br_4$ 997
$C_nH_{2n-6}O_2Br_4$ 260
$C_nH_{2n-22}O_2Br_6$ 1776
$C_nH_{2n-1}O_3Br$ 1225
$C_nH_{2n-3}O_3Br$ 261
$C_nH_{2n-7}O_3Br$ 1225
$C_nH_{2n-23}O_3Br$ 261
$C_nH_{2n-4}O_3Br_2$ 457
$C_nH_{2n-6}O_3Br_2$ . . 92, 261, 457
$C_nH_{2n-3}O_4Br$ 1776
$C_nH_{2n-5}O_4Br$ . . 93, 261—262, 606, 997, 1776
$C_nH_{2n-13}O_4Br$ 998
$C_nH_{2n-4}O_4Br_2$ . . 93, 262, 770—771, 1225, 1472, 1776
$C_nH_{2n-6}O_4Br_2$ . . 263, 998, 1225
$C_nH_{2n-22}O_4Br_2$ . . . 1776—1777
$C_nH_{2n-18}O_4Br_4$ 1777
$C_nH_{2n-6}O_5Br_2$ 1472
$C_nH_{2n-12}O_6Br_2$ 263
$C_nH_{2n-22}O_6Br_4$ 1777
$C_nH_{2n-12}O_8Br_4$ 93
$C_nH_{2n-26}O_8Br_4$ 1777

13. C, O, Cl, Br.

C_4O_3ClBr 263

14. C, H, O, Cl, Br.

$C_nH_{2n-6}O_2Cl_2Br_2$ 263
$C_nH_{2n-20}O_3Cl\,Br$ 1472
$C_nH_{2n-26}O_3Cl\,Br$ 1472

15. C, H, O, J.

$C_nH_{2n-1}O_3J$ . . 606, 1225—1226
$C_nH_{2n-3}O_3J$ 263
$C_nH_{2n-11}O_3J$ 998, 1472
$C_nH_{2n-19}O_2J$ 998
$C_nH_{2n-5}O_4J$ 263
$C_nH_{2n-6}O_4J_2$ 263

Digitized by Google

16. C, H, S.

$C_nH_{2n-24}S_3$ 263, 457

17. C, H, S, Br.

$C_nH_{2n-27}S_3Br_3$ 458

18. C, H, O, S.

$C_nH_{2n-10}O_2S$ 458
$C_nH_{2n-18}O_2S$ 1226
$C_nH_{2n-26}O_2S$ 93

$C_nH_{2n-24}O_3S_3$ 458
$C_nH_{2n-48}O_3S_3$ 458

$C_nH_{2n-2}O_4S$ 458
$C_nH_{2n-10}O_4S$ 264
$C_nH_{2n-12}O_4S$ 1226

$C_nH_{2n}O_6S_3$ 94
$C_nH_{2n-24}O_6S_3$ 458
$C_nH_{2n-30}O_6S_3$ 459

$C_nH_{2n-54}O_9S_3$ 459

19. C, H, N.

$C_nH_{2n-7}N$ 1473
$C_nH_{2n-15}N$ 1473

$C_nH_{2n+4}N_2$ . . . 264, 771, 998
$C_nH_{2n+2}N_2$ . . . . . 606—607
$C_nH_{2n}N_2$ 772, 999
$C_nH_{2n-6}N_2$ . . . 459, 607, 999
$C_nH_{2n-12}N_2$ 94, 773
$C_nH_{2n-14}N_2$ . . . 94, 264, 608, 772, 999, 1226, 1474
$C_nH_{2n-16}N_2$ . . . 95, 264, 459
$C_nH_{2n-22}N_2$ 95, 1777
$C_nH_{2n-32}N_2$ 1474

$C_nH_{2n-9}N_3$ 608, 1227
$C_nH_{2n-13}N_3$ 95
$C_nH_{2n-15}N_3$ 608

$C_nH_{2n-12}N_4$ 773, 1000
$C_nH_{2n-20}N_4$ 1777
$C_nH_{2n-30}N_4$ . . . 264, 459, 999—1000, 1778

$C_nH_{2n-13}N_5$ 264

20. C, H, N, Cl.

$C_nH_{2n-7}N_2Cl$ 265

$C_nH_{2n-10}N_2Cl_4$ 265

$C_nH_{2n-10}N_3Cl$ . . . 265, 1227

$C_nH_{2n-9}N_3Cl_2$ 608

$C_nH_{2n-12}N_3Cl_3$ 608

21. C, H, N, Br.

$C_nH_{2n-24}NBr$ 1474

$C_nH_{2n-7}N_2Br$ 265

$C_nH_{2n-8}N_2Br_2$ 265

$C_nH_{2n-10}N_2Br_4$ 265

$C_nH_{2n-10}N_3Br$ . . . 608, 1227

$C_nH_{2n-11}N_3Br_2$ . . 459, 608, 1227

$C_nH_{2n-12}N_3Br_3$ . . . 609, 1227

22. C, H, N, J.

$C_nH_{2n-9}N_2J_3$ 265

$C_nH_{2n+2}N_3J$ 1778
$C_nH_{2n-10}N_3J$ 609

$C_nH_{2n-11}N_3J_2$ 609

23. C, H, N, Cl, J.

$C_nH_{2n-9}N_3ClJ_2$ 265

24. C, H, O, N.

$C_nH_{2n+1}ON$. 95, 265, 459, 609, 773, 1474
$C_nH_{2n-1}ON$ . . . 96, 459, 610 773, 1000
$C_nH_{2n-3}ON$ . . . 96, 610, 774
$C_nH_{2n-5}ON$ 610
$C_nH_{2n-7}ON$ . . . 96, 265—266, 460, 610, 774, 1001, 1227, 1474
$C_nH_{2n-9}ON$ . . . 96, 266, 461, 610, 1001, 1475, 1778

Digitized by Google

$C_nH_{2n-11}ON$ 610, 774
$C_nH_{2n-13}ON$ 461, 610
$C_nH_{2n-15}ON$ 96, 266
$C_nH_{2n-17}ON$. 461, 1475, 1778
$C_nH_{2n-19}ON$ 1001
$C_nH_{2n-25}ON$ 1475
$C_nH_{2n-27}ON$ 96
$C_nH_{2n-31}ON$ . . . 1001, 1227, 1228, 1778

$C_nH_{2n}ON_2$ 611
$C_nH_{2n-6}ON_2$. 97, 462, 611—612, 1228, 1779
$C_nH_{2n-10}ON_2$ 97, 1779
$C_nH_{2n-12}ON_2$ . . 97, 1001, 1228
$C_nH_{2n-14}ON_2$ . . 462, 612, 1475
$C_nH_{2n-16}ON_2$. 97, 774, 1475—1476
$C_nH_{2n-22}ON_2$ 97
$C_nH_{2n-24}ON_2$ . . 97, 462, 774, 1228

$C_nH_{2n-1}ON_3$. 463, 612, 1228
$C_nH_{2n-9}ON_3$ . . 463, 612, 1228
$C_nH_{2n-11}ON_3$ 775

$C_nH_{2n-32}ON_4$ 1001

$C_nH_{2n-1}O_2N$. 97—98, 266, 463, 775, 1001—1002, 1228
$C_nH_{2n-3}O_2N$. 206, 463—464, 1002, 1229, 1779
$C_nH_{2n-5}O_2N$. 464, 612, 775, 1229
$C_nH_{2n-7}O_2N$. 98—99, 266, 464, 612, 1003, 1476, 1779
$C_nH_{2n-9}O_2N$. 99, 464, 612—613, 1003
$C_nH_{2n-11}O_2N$. 99, 266—267, 464, 613, 775, 1003, 1229
$C_nH_{2n-13}O_2N$ . . 99, 465, 1003
$C_nH_{2n-15}O_2N$ . . . 465, 1779
$C_nH_{2n-17}O_2N$. 267, 465, 613, 1003—1004, 1229, 1476, 1779

$C_nH_{2n-25}O_2N$ 1229

$C_nH_{2n+2}O_2N_2$ 1476
$C_nH_{2n}O_2N_2$ . . . 267, 1004
$C_nH_{2n-2}O_2N_2$. 99, 776, 1229—1230
$C_nH_{2n-4}O_2N_2$ 267, 776
$C_nH_{2n-6}O_2N_2$ . . 99, 267, 1230
$C_nH_{2n-8}O_2N_2$ . . 1230, 1476—1477, 1779
$C_nH_{2n-12}O_2N_2$ 99
$C_nH_{2n-14}O_2N_2$. 613, 1476, 1780
$C_nH_{2n-16}O_2N_2$. 268, 613, 776, 1004, 1780
$C_nH_{2n-18}O_2N_2$. 614, 776, 1230, 1477, 1780
$C_nH_{2n-20}O_2N_2$ . . . 614, 1780
$C_nH_{2n-22}O_2N_2$ 268
$C_nH_{2n-24}O_2N_2$ 268, 776
$C_nH_{2n-26}O_2N_2$ 99
$C_nH_{2n-30}O_2N_2$ 776

$C_nH_{2n-1}O_2N_3$ 1477
$C_nH_{2n-7}O_2N_3$. 465, 776—777, 1230, 1477—1478, 1780
$C_nH_{2n-11}O_2N_3$. 100, 465, 777, 1478, 1781
$C_nH_{2n-15}O_2N_3$ 1478
$C_nH_{2n-17}O_2N_3$. 268, 1478, 1781
$C_nH_{2n-19}O_2N_3$ 1230
$C_nH_{2n-25}O_2N_3$ . . . 1231, 1479

$C_nH_{2n}O_3N_4$ 268, 614
$C_nH_{2n-4}O_3N_4$ 269
$C_nH_{2n-10}O_2N_4$ 269
$C_nH_{2n-14}O_2N_4$ 1781
$C_nH_{2n-16}O_2N_4$ . . . 465, 1231
$C_nH_{2n-20}O_2N_4$ 269
$C_nH_{2n-30}O_2N_4$ . . . 1004, 1781

$C_nH_{2n-6}O_2N_6$ 269

$C_nH_{2n+1}O_3N$ 1005
$C_nH_{2n-1}O_3N$ 100, 269
$C_nH_{2n-3}O_3N$ . . 100, 269, 466, 1231
$C_nH_{2n-7}O_3N$ . . 100, 466, 1005

Digitized by Google

$C_nH_{2n-9}O_3N$. 101, 270, 466—467, 614, 777, 1005—1006, 1231, 1781
$C_nH_{2n-11}O_3N$. 101, 270—271, 467, 615, 777—778, 1006, 1781
$C_nH_{2n-13}O_3N$ 467
$C_nH_{2n-15}O_3N$ . . 271, 467, 615, 1006
$C_nH_{2n-17}O_3N$. 101—102, 467, 615, 1006, 1232, 1781
$C_nH_{2n-19}O_3N$ 1006
$C_nH_{2n-27}O_3N$ 615

$C_nH_{2n}O_3N_2$. 467, 778, 1006
$C_nH_{2n-2}O_3N_2$. 102, 271, 615
$C_nH_{2n-6}O_3N_2$ 271
$C_nH_{2n-8}O_3N_2$. 271, 468, 615, 1006, 1232
$C_nH_{2n-10}O_3N_2$. 1006, 1232, 1479
$C_nH_{2n-14}O_3N_2$ 1232
$C_nH_{2n-16}O_3N_2$. 468, 1007, 1782
$C_nH_{2n-18}O_3N_2$. 271, 1007, 1782
$C_nH_{2n-32}O_3N_2$ . . . 1782—1783

$C_nH_{2n+3}O_3N_3$ 1007
$C_nH_{2n-1}O_3N_3$ 272
$C_nH_{2n-3}O_3N_3$ 1232
$C_nH_{2n-7}O_3N_3$. 102, 272, 468, 1007, 1783
$C_nH_{2n-11}O_3N_3$ . . . 1479, 1783
$C_nH_{2n-13}O_3N_3$ 778
$C_nH_{2n-17}O_3N_3$ 1479
$C_nH_{2n-19}O_3N_3$ . . . 1783—1784
$C_nH_{2n-23}O_3N_3$ 1007

$C_nH_{2n-1}O_4N$ 778
$C_nH_{2n-3}O_4N$. 102, 272, 468, 615, 1480, 1784
$C_nH_{2n-7}O_4N$ 1007
$C_nH_{2n-9}O_4N$ 1784
$C_nH_{2n-11}O_4N$. 103, 1232, 1480
$C_nH_{2n-17}O_4N$. 103, 468, 1007
$C_nH_{2n-19}O_4N$. 272—273, 615—616, 1480
$C_nH_{2n-27}O_4N$ 103

$C_nH_{2n}O_4N_2$ 103
$C_nH_{2n-2}O_4N_2$ . . . 273, 1480
$C_nH_{2n-4}O_4N_2$ 103, 616
$C_nH_{2n-8}O_4N_2$ 103, 273
$C_nH_{2n-10}O_4N_2$ 104, 273
$C_nH_{2n-16}O_4N_2$ . . . 104, 1481
$C_nH_{2n-18}O_4N_2$. 274, 468, 778, 1007, 1481
$C_nH_{2n-20}O_4N_2$ 1007
$C_nH_{2n-24}O_4N_2$ 274
$C_nH_{2n-36}O_4N_2$ 1008

$C_nH_{2n-12}O_4N_3$ 1481

$C_nH_{2n-2}O_4N_4$ 274
$C_nH_{2n-12}O_4N_4$ . . . 274, 1481
$C_nH_{2n-18}O_4N_4$ 274
$C_nH_{2n-30}O_4N_4$ . . . 1008, 1784
$C_nH_{2n-34}O_4N_4$ 1008

$C_nH_{2n-29}O_4N_5$ 104

$C_nH_{2n-24}O_4N_6$ . . 1481, 1784—1785

$C_nH_{2n-30}O_4N_8$ 274

$C_nH_{2n-3}O_5N$ 275
$C_nH_{2n-13}O_5N$ 1232
$C_nH_{2n-17}O_5N$ 104
$C_nH_{2n-27}O_5N$ . . . 105, 1008, 1232—1233

$C_nH_{2n-12}O_5N_2$ . . . 275, 1008
$C_nH_{2n-20}O_5N_2$ 275

$C_nH_{2n-9}O_5N_3$ 1008

$C_nH_{2n-16}O_5N_4$ 1008
$C_nH_{2n-26}O_5N_4$ 1785

$C_nH_{2n-13}O_6N$ 1482
$C_nH_{2n-21}O_6N$ 1233

$C_nH_{2n-4}O_6N_2$ 275
$C_nH_{2n-6}O_6N_2$ 105
$C_nH_{2n-12}O_6N_2$ 105
$C_nH_{2n-14}O_6N_2$ 105
$C_nH_{2n-16}O_6N_2$ 1233
$C_nH_{2n-20}O_6N_2$ 105, 275
$C_nH_{2n-17}O_6N_3$ 469

Digitized by Google

$C_nH_{2n-28}O_6N_4$ . . . 1009, 1785
$C_nH_{2n-22}O_6N_6$ 1482
$C_nH_{2n-24}O_6N_6$ 1785
$C_nH_{2n-22}O_6N_6$ 1785
$C_nH_{2n-47}O_7N$ 1233
$C_nH_{2n-9}O_7N_2$ . . . 1482, 1786
$C_nH_{2n-15}O_8N$ 1786
$C_nH_{2n-8}O_8N_2$ 105
$C_nH_{2n-32}O_{16}N_2$ 1009
$C_nH_{2n-20}O_{11}N_2$ 106

25. C, H, O . N, Cl.

C_nH_{2n} ONCl 106
C_nH_{2n-4} ONCl 469
C_nH_{2n-8} ONCl . 469, 1009, 1482
C_nH_{2n-10}ONCl . . . 469, 1482
C_nH_{2n-16}ONCl 469
C_nH_{2n-28}ONCl 616
$C_nH_{2n-11}ONCl_2$ 616
$C_nH_{2n-14}ONCl_3$ 616
C_nH_{2n-7} ONCl$_4$ 616
$C_nH_{2n-15}ONCl_4$ . . . 616—617
C_nH_{2n-7} ON$_2$Cl 617
C_nH_{2n-9} ON$_2$Cl 1483
C_nH_{2n-11}ON$_2$Cl 1786
C_nH_{2n-13}ON$_2$Cl 617
C_nH_{2n-15}ON$_2$Cl 106
C_nH_{2n-19}ON$_2$Cl . . . 1786—1787
C_nH_{2n-21}ON$_2$Cl 617
$C_nH_{2n-14}ON_2Cl_2$ 617
$C_nH_{2n-22}ON_2Cl_2$ . . . 275, 617
$C_nH_{2n-15}ON_3Cl_2$ . . . 275, 618
C_nH_{2n-2} O$_2$N Cl . . 106, 1483
C_nH_{2n-8} O$_2$N Cl . . 778, 1233
C_nH_{2n-10}O$_2$N Cl . 107, 276, 1483
C_nH_{2n-12}O$_2$N Cl 1233
C_nH_{2n-14}O$_2$N Cl 618
C_nH_{2n-7} O$_2$N Cl$_2$. 469, 618, 1787
C_nH_{2n-15}O$_2$N Cl$_2$ 618
C_nH_{2n-2} O$_2$N Cl$_3$ 107
$C_nH_{2n-15}O_2N_2Cl$ . . . 276, 618
$C_nH_{2n-17}O_2N_2Cl$ 1483
$C_nH_{2n-21}O_2N_2Cl$ . . . 276, 618
C_nH_{2n-4} O$_2$N$_2$Cl$_2$ 1787
$C_nH_{2n-18}O_2N_2Cl_2$ 1009
C_nH_{2n-4} O$_3$N Cl . . . 276, 619
C_nH_{2n-10}O$_3$N Cl 779
C_nH_{2n-12}O$_3$N Cl 619
C_nH_{2n-14}O$_3$N Cl 619
C_nH_{2n-18}O$_3$N Cl 107
C_nH_{2n-28}O$_3$N Cl 619
C_nH_{2n-13}O$_3$N Cl$_2$ . . . 276, 619
C_nH_{2n-21}O$_3$N Cl$_2$ 619
$C_nH_{2n-11}O_3N_2Cl$ 619
C_nH_{2n-6} O$_4$N$_2$Cl$_2$ 469
$C_nH_{2n-22}O_4N_2Cl_2$ . . 1009—1010
$C_nH_{2n-19}O_5N_2Cl$ 276

26. C, H, O, N, Br.

C_nH_{2n-8} ONBr . . 107, 276, 620, 1483
C_nH_{2n-9} O N Br$_2$ 1484
C_nH_{2n-7} O N$_2$Br . 620, 1010, 1787
C_nH_{2n-19}O N$_2$Br . . 1787—1788
C_nH_{2n-8} O N$_2$Br$_2$ 1788
C_nH_{2n-9} O N$_2$Br$_2$ 1788
C_nH_{2n-10}O N$_2$Br$_2$ 276
C_nH_{2n-2} O$_2$N Br . . 1234, 1484
C_nH_{2n-8} O$_2$N Br 779
C_nH_{2n-10}O$_2$N Br . 107, 276, 1484
C_nH_{2n-14}O$_2$N Br . 469—470, 1788
C_nH_{2n-16}O$_2$N Br 779
C_nH_{2n-7} O$_2$N Br$_2$ 470
C_nH_{2n-18}O$_2$N Br$_2$ . . 470, 1788
$C_nH_{2n-17}O_2N_2Br$ 1484
C_nH_{2n-4} O$_2$N$_2$Br$_2$ 1788
C_nH_{2n-8} O$_2$N$_2$Br$_2$ . . 1788—1789
$C_nH_{2n-18}O_2N_2Br_2$ 470
$C_nH_{2n-12}O_2N_3Br$ 277

Digitized by Google

$C_nH_{2n-18}O_2N_2Br_2$ 277
$C_nH_{2n-14}O_2N_2Br_2$ 277
$C_nH_{2n-22}O_2N_4Br_2$ 1789
$C_nH_{2n-24}O_2N_4Br_4$ 1789

$C_nH_{2n-4}O_2NBr$ 620
$C_nH_{2n-10}O_2NBr$ 779
$C_nH_{2n-18}O_2NBr$ 107
$C_nH_{2n-11}O_2NBr_2$ 470
$C_nH_{2n-9}O_2N_2Br$. 277, 1010, 1484
$C_nH_{2n-12}O_2N_2Br_2$ 620

$C_nH_{2n-4}O_4NBr$ 470
$C_nH_{2n-6}O_4NBr_2$ 470
$C_nH_{2n-11}O_4N_2Br$ 1485
$C_nH_{2n-8}O_4N_2Br_2$ 471
$C_nH_{2n-18}O_4N_2Br_2$ 779

$C_nH_{2n-13}O_4N_2Br$ 1485

$C_nH_{2n-26}O_5N_4Br_2$ 1789
$C_nH_{2n-40}O_5N_4Br_4$ 1789

$C_nH_{2n-40}O_6N_4Br_2$ 1789
$C_nH_{2n-42}O_6N_4Br_4$ 1789

$C_nH_{2n-34}O_8N_2Br_2$ 1234

27. C, H, O, N, J.

$C_nH_{2n+2}ONJ$ 620
$C_nH_{2n-8}ONJ$ 108

$C_nH_{2n-10}O_2NJ$ 108, 277
$C_nH_{2n-24}O_2N_4J_4$ 1790

$C_nH_{2n-40}O_5N_4J_4$ 1790

$C_nH_{2n-42}O_6N_4J_4$ 1790

28. C, H, S, N.

$C_nH_{2n-6}SN_2$ . . 471, 980—981
$C_nH_{2n-12}SN_2$ 981
$C_nH_{2n-14}SN_2$ . . . . 980—981
$C_nH_{2n-18}SN_2$ 981

$C_nH_{2n-26}SN_2$ 981
$C_nH_{2n}S_2N_2$. 620—621, 1790
$C_nH_{2n-10}S_2N_2$ 1485

29. C, H, S, N, Cl.

$C_nH_{2n-15}SN_2Cl$ 277
$C_nH_{2n-16}SN_2Cl_2$ 277

$C_nH_{2n-6}SN_2Cl$ . . . 980—981
$C_nH_{2n-14}SN_2Cl$ . . . 980—981
$C_nH_{2n-16}SN_2Cl_2$ . . . 980—981

30. C, H, S, N, Br.

$C_nH_{2n-15}SN_2Br$ 277

$C_nH_{2n-6}SN_2Br$ . . . 980—981
$C_nH_{2n-14}SN_2Br$ . . . 980—981
$C_nH_{2n-20}SN_2Br$ 981
$C_nH_{2n-8}SN_2Br_2$ 981
$C_nH_{2n-12}SN_2Br_2$ 981

31. C, H, O, S, N.

$C_nH_{2n-15}OSN$ 108
$C_nH_{2n-5}OSN_2$ 981
$C_nH_{2n-13}OSN_2$ 981

$C_nH_{2n-17}O_2SN$ 108
$C_nH_{2n}O_2SN_2$ 471
$C_nH_{2n-14}O_2SN_2$ 277, 621
$C_nH_{2n-20}O_2SN_2$ 621
$C_nH_{2n-15}O_2SN_2$ 278
$C_nH_{2n-6}O_2SN_4$ . . . . 980—981
$C_nH_{2n-14}O_2SN_4$ . . . . 980—981

$C_nH_{2n-15}O_2S_2N_2$ 1485
$C_nH_{2n-22}O_2S_2N_2$ 1486

$C_nH_{2n-4}O_2SN_2$ 621
$C_nH_{2n-6}O_2SN_2$ 108, 278
$C_nH_{2n-12}O_2SN_2$ 621
$C_nH_{2n-14}O_2SN_2$ 621
$C_nH_{2n-15}O_2SN_2$ 1486

$C_nH_{2n-14}O_2S_2N_2$ 278

Digitized by Google

$C_nH_{2n-15}O_4SN$ 471
$C_nH_{2n-6}O_4SN_2$. 278, 471, 621, 1010
$C_nH_{2n-16}O_4SN_2$ 621
$C_nH_{2n-18}O_4SN_2$ 278, 622
$C_nH_{2n-24}O_4S_2N_4$ 1486
$C_nH_{2n-7}O_5SN_2$ 472, 622
$C_nH_{2n-6}O_6S_2N_2$ 622
$C_nH_{2n-27}O_6S_3N_3$ 472
$C_nH_{2n-7}O_7SN_4$ 622
$C_nH_{2n-27}O_9S_3N_3$ 472
$C_nH_{2n-21}O_{12}SN_7$ 1790
$C_nH_{2n-30}O_{15}S_3N_6$ 472

32. C, H, O, S, N, Cl.

$C_nH_{2n-6}O_2SNCl$ 622
$C_nH_{2n-15}O_2SN_2Cl$ 622
$C_nH_{2n-7}O_3SN_2Cl$ . . . 109, 622

33. C, H, O, S, N, Br.

$C_nH_{2n-15}OSNBr$ 279
$C_nH_{2n-15}O_2SN_2Br$ 622
$C_nH_{2n-17}O_2SN_2Br_2$ 622
$C_nH_{2n-7}O_3SN_2Br$ . . . 109, 622
$C_nH_{2n-8}O_3SN_2Br_2$ 623
$C_nH_{2n-9}O_3SN_2Br_3$ 623
$C_nH_{2n-7}O_4SN_2Br$ 1234

34. C, H, O, S, N, J . . 623

35. C, H, O, Se 1791

36. C, H, O, Me.

Pd 1010
Pt 279, 472, 1010
Na, U, R (= Cu, Co, Ni, Zn) 472

37. C, H, S, Cl, Pt . . 280

38. C, H, S, Br, Pt . . 280

39. C, H, N, Cl, Pt 280, 1490, 1617, 1791—1792

40. C, H, N, Br, Pt 1792—1793

41. C, H, O, N, Co 972, 1010, 1236, 1487

42. C, H, O, N, Cl, Co 1488—1489

43. C, H, O, N, Cl, Au 1793

44. C, H, S, N, Me.

Cr . . . . . 623—624
Co 972, 1010, 1236

45. Anorganische Isomerie.

a) Elemente.

Na 473
Cu 474
Ag 474, 1486
Au 474
Zn 473
B 473
C 473, 623, 1234, 1793
Si 473, 1793
Zr 473
Sn 473, 1011, 1234
Pb 473
P 473, 1486. 1793
As 109, 473, 1011, 1793
Sb 473
S . . 473, 623, 779—780, 1011—1012, 1234, 1486, 1793—1794
Se 473, 1235
Te 1486
Fe 473, 1793
Pd 473
Os 474
Jr 474

Digitized by Google

b) Verbindungen.

1. **Sulfide:** Hg . . 109, 281, 474, 1012
   Mo 1487
   Fe 1012
2. **Selenide:** Zn 1235
   Hg 281
3. **Oxyde** und **Hydrate:** H 474
   Cu 1794
   Mg 109
   Ca 1794
   Hg . 280—281, 474, 1235, 1794
   Ti 1235, 1795
   Sn 281
   S 1486
   Fe 1487
4. **Chloride:** K 474
   Mg 780
   Ca 474
5. **Bromid:** P 1235
6. **Jodide:** Ag 474
   Hg . . 109, 281, 474, 1795
   Cl 1487
7. **Nitrate:** Na 109, 780
   K 474
   Rb 474
   NH_4 474
   Ag 475, 623
8. **Chlorat:** Na . . 109, 623, 780, 1012, 1235
9. **Bromat:** Na . 623, 780, 1235
10. **Jodate:** Ca 475
    Ni 1487
11. **Carbonate:** Ca . 110, 623, 780, 1012, 1235, 1486, 1795
    Sr 110
12. **Sulfate:** Na 1795
    K 110
    Ca 110
    Sr 110
    N_2H_4 1235
13. **Nitrososulfat:** K . . . 281
14. **Chromate:** K 623
    Ca 1235
15. **Borverbindungen:** KF_4 . 110
    Mg, Cl 475
16. **Silicate:** K, Wo . . . 1012
    Fe 475
    Fe (Mg), F 475
17. **Metallammonbasen:** . 623-625, 780, 1236—1237, 1487—1490

IV. Beziehungen zwischen chemischen Reactionen und räumlichen Verhältnissen.

Allgemeines.

Bischoff: Grenze allgemeiner Reactionen . . . . . 154—155
Fischer: Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie . . 683—684
Gmelin: Schützende Wirkung der räumlichen Stellung 845
Klages: Doppelverbindungen der Orthophosphor- und der Arsensäure 1800
Klages und Storp: Einfluſs von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter Benzole 1799
Laurent: Kerntheorie 844
Löw: Giftwirkung 684

Digitized by Google

Michael: Widersprüche zwischen Configuration und Reactionen 1318
Posner: Disulfone . . . . . 1796—1799
Schmidt: Einfluſs der Kernsubstitution auf die Reactionsfähigkeit aromatischer Verbindungen . . . . . 1795—1796
Scholtz: Einfluſs der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reactionen 1013
Thomas-Mamert: Sur l'application de la stéréochemie aux réactions internes entre les radicaux éloignés d'une même molécule . . . . . 163—164
Vaubel: Stereochemische Forschungen 686
Wegscheider: Beziehungen zwischen Constitution und Reactionsfähigkeit 1490

Specielle Reactionen.

1. Ringsysteme.

Allgemeines.

Auwers: Anhydrid-Anilverhältnifs 625
Bamberger: Centrische Bindungen 281
Bischoff: Systematik 110
Cohn: Physiologisches . . . . . 1013—1014
Drescher: Das „Urgebilde“ ein Atomring 533
Erlenmeyer jun.: Stabilität 1493
Feist: Innere Verkettung 626
Friedländer und Weisberg: Innere Verkettung 281
Hartley und Dobbie: Absorptionsspektra 1237
Hinsberg: Anellirung, Stabilität, Nomenclatur . . . . . 1491—1492
Hinsberg und Strupler: Regelmäfsigkeiten bei Phenylendiaminderivaten 282
Ladenburg und Herz: Innere Verkettung 626
March und Gardner: Sphärische Formeln 434
Marckwald: Centrische Bindungen 281
— —: Anellirung 1492
Meyer: Theorie der Ringschliefsung 1491
Michael: Ringschliefsung, eine periodische Function der Kettenlänge 110, 281
Richter: Systematik 1013
Rupe und Labhardt: Vergleiche von O- und N-Ringschlüssen . . . . . 1237—1238
Traube: Volumverhältnisse 848
Walker: Dissociationsconstante 1238
Willgerodt, Nomenclatur und Systematik 626

Digitized by Google

Specielle Arten.

A. Anorganische homocyklische Systeme.

Ringglieder.

As 1801
B 1493
J 475
N . . . 111, 282, 475, 626, 780—781, 1014, 1238, 1493—1494, 1800—1801
O 282, 626, 1238

B. Anorganische heterocyklische Systeme.

Ringglieder (*alphabetarisch*).

1. X, Y.

Al, O 284
As, O 1802
As, S 627, 1802
As, Se 627
Ba, O 1495
Cu, S 1239
Fe, N 1239
Fe, S 283
H, O 1802
Mo, O 476
N, O . . 111, 283, 476, 627, 781, 1014, 1238—1239, 1493, 1801
N, P 282, 476
N, S . 476, 627, 1495
O, P . . 283, 476, 1014
O, S 626, 1495
O, Sb 1239
S, U 1239

2. X, Y, Z.

Al, O, Si . 112 476, 1240, 1495, 1496
As, Mo, S . . . 627
Cr, O, Si . . . 112
Hg, N, S . . . 477
Hg, O, S . . . 283
J, O, X 1014
Mg, O, Si . 112, 1495
N, O, P . . 477, 781
N, O, Pb . 283, 476
N, O, S . . 1239, 1495
N, O, Zn 476
O, S, Sb 1239
P, S, X 112

3. W, X, Y, Z.

Al, Be, O, Si . 112
Al, Ca, O, Si . 112, 283, 284, 477
Al, Mg, O, Si . 1495
Al, Na, O, Si . 112
Al, O, Si, X . 112
O, Si, X, Y . . 112

4. V, W, X, Y, Z.

Al, Ca, O, Si, X 112
Al, O, Si, X, Y 112

C. Organische homocyklische Systeme.

Allgemeines.

Baeyer: Nomenclatur bicyklischer Gebilde . . . . . 1240—1241
— und Villiger: Beständigkeit . . . . . 1241—1242
Bradley und Jacobs: Bildungsregel 1496

Digitized by Google

Czerny: Bildungsregel 1242
Dieckmann: Bildungsregel 1497
Ipatiew: Bildungsregel 1803
Hinrichsen: Spannungstheorie 1324
Kötz und Spiess: Bildungsregel 1496
Marckwald: Spannungstheorie 1492
Meyer: Spannungstheorie 1491
Nef: Spannungstheorie 625
Perkin jun.: Synthetische Darstellung . . . . . 1802—1803
— sen.: Magnetische Drehung 1802
— und Thorpe: Brückenringe 1497
Thomas-Mamert: Destillation von Kalksalzen 164
Traube: Unterschied zwischen Fünf- und Sechsring 168
— —: Spannungstheorie 849
Wallach: Bildungsregel 1242
Wedekind: Bildungsregel 1803
Wischin: Die Naphtene (Monographie) 1496
Zelinsky: Bildungsregel 1497

Specielle Fälle.

I. Monocyklische Systeme:

1. Dreigliedrige . 112, 284, 477, 627, 782, 1014—1015, 1243, 1498—1499, 1804
2. Viergliedrige . 113, 284-285, 477, 627, 783, 1015, 1243, 1499, 1804—1805
3. Fünfgliedrige . 113, 284-285, 477-478, 627—628, 783, 1015—1016, 1243—1244, 1499—1500, 1805
4. Sechsgliedrige 113—114, 285—286, 478, 628-632, 783—785, 1016—1017, 1244—1245 1500—1502, 1805—1808
5. Siebengliedrige 114, 785, 1017, 1245, 1502
6. Achtgliedrige . 286, 786, 1017, 1808

II. Dicyklische Combinationen:

III+IV 1245, 1503
III+V 1808
III+VI . 286, 478, 786, 1246, 1503
IV+IV 632, 1246
IV+VI 286, 479, 1017
V+V . 286, 479, 632, 1017, 1503, 1809
V +VI . 115, 287, 479, 632, 786, 1017, 1246, 1503, 1809
VI+VI . 115, 287, 479, 632—633, 786, 1017—1018, 1246, 1503, 1809
VI +VII 1503
VI +VIII 1018
VI +X 1018
VI +XII 1018
VIII+VIII 1809

III. Tricyklische Combinationen:

III+IV+V 1808
III+IV+VI 115

Digitized by Google

III+V +V 1808
IV+V +V 480
V +V +VI 633, 1503
V +VI+VI . 115, 287, 480, 633, 786, 1018, 1247, 1504, 1809
VI+VI+VI . 115, 287—288, 480, 633, 787, 1247, 1504, 1809—1810

IV. Tetracyklische Combinationen:

IV+IV+VI+VI . 115, 288, 480, 787, 1018, 1248, 1503
V +V +V +VI 633
VI+VI+VI+VI . 116, 480, 787, 1248, 1810

V. Pentacyklische Combinationen:

V +V +V +V +V . . . 480
VI+VI+VI+VI+VI . 1019, 1248

VI. Hexacyklische Combinationen:

$(IV)_3$ 480
$V+(VI)_3$ 481

VII. Heptacyklische Combinationen:

IV $+(VI)_3$ 1248
$(V)_2+(VI)_4$ 633, 1248
$(VI)_3+XVI$ 288, 1019

D. Organische heterocyklische Systeme.

Allgemeines.

Bischoff und Hedenström: Vergleich von O- und N-Ringen 1810—1811
Harries: Succinaldehydreaction 1505
Hjelt und Aschan: Sechsgliedrige heterocyklische Systeme . . 1013
Nasini und Carrara: Refractionsverhältnisse 167
Pellini und Loi: Refractionsverhältnisse 1810
Wedekind: Die heterocyklischen Verbindungen etc. 1504

Specielle Klassen.

1. Ringglieder: C, O.

Allgemeines.

Nomenclatur: Baeyer und Villiger 1249. — Bamberger und Rising 1249. — Bloch und Kostanecki 1249. — Feuerstein und Kostanecki 798. — Hillyer 1249. — Kunz-Krause 793. — Pinner 788. — Simonis und Wenzel 1249. — Störmer 1249
Theoretisches: Einhorn 793. — Pinner 787. — Rupe und Ronus . . . . . 1505—1506
Bildungsregel: Granichstädten und Werner 1506
Spaltungsregel: Kahn . . . . . 1811—1813

Digitized by Google

Einzelne Fälle.

I. Monocyklische Systeme:

1. Dreigliedrige: 116, 288, 481, 634, 789, 1019, 1249, 1506, 1813
2. Viergliedrige: 288, 481, 634, 1019, 1250, 1813—1814
3. Fünfgliedrige: 116—117, 288—289, 481—484, 634—635, 789—790, 1019—1023, 1250—1251, 1507—1510, 1814—1816
4. Sechsgliedrige: 117, 290, 484—485, 635—636, 790—791, 1023, 1251—1252, 1510—1511, 1816—1817
5. Siebengliedrige: 485, 636, 1023, 1817
6. Achtgliedrige: 117, 485, 791, 1024, 1252—1253, 1817
7. Neungliedrige: 290, 485, 636
8. Zehngliedrige: 117, 485, 636
9. Elfgliedriges: 117
10. Sechzehngliedriges: . . . 117

II. Dicyklische Combinationen:

III + III 1817
III + V . 483, 637, 1024, 1511, 1817
III + VI 290, 485, 637
IV + V 117, 637, 1511
IV + VI . . . 290, 485, 637, 791
V + V . 117, 290, 485—486, 637, 791, 1024, 1253, 1511, 1817—1818
V + VI . 117—118, 291, 486—487, 637—638, 792—793, 1024—1025, 1253—1255, 1511—1513, 1818—1819
VI + VI . 118—119, 291, 487, 638, 792, 793—794, 1025—1027, 1255—1257, 1513—1515, 1819—1820
VI + VII 793, 1027, 1820
VI + VIII 1821
VI + IX 1257, 1821
VI + X 1821
VII + VII 638

III. Tricyklische Combinationen:

III + IV + V 1515
III + V + VI . . . 487, 1257
III + VI + VI 1027
IV + IV + VI . 638, 1027, 1821
IV + V + VI 1027
V + V + VI . 119, 291, 487, 795, 1821
V + VI + VI . 292, 487, 638, 795, 1257—1258, 1516, 1821
VI + VI + VI . 119, 292, 488, 639, 795, 1027, 1258, 1516, 1821—1822
VI + VI + VIII 795, 1516, 1822
VI + VI + X . . 292, 488, 1028
VI + VI + XII 119
VIII + VIII + VIII 1258

IV. Tetracyklische Combinationen:

IV + V + VI + VI 488
V + V + VI + VI 488, 795
V + VI + VI + VI . 488, 795—796, 1028
VI + VI + VI + VI . . 639, 1517, 1822
VI + VI + VI + VII 1822

V. Pentacyklische Combinationen:

III + IV + VI + VI + VI . . . 1822
$(V)_2 + (VI)_3$ 1822

Digitized by Google

V +$(VI)_4$. 489, 639, 1028, 1517, 1822
$(VI)_5$ 119, 796, 1517
$(VI)_4$+VII 1028

VI. Hexacyklische Combinationen:

IV +$(VI)_5$ 489, 1258
V +$(VI)_4$+VII 292
V +$(VI)_4$+IX 120
$(VI)_5$+X 1028

VII. Heptacyklische Combinationen:

III +$(V)_2$ +$(VI)_4$ 489
$(V)_3$+$(VI)_4$ 1258

2. Ringglieder: C, S.

Theoretisches: Busch und Lingenbrink 1823. — Kötz und Sevin 1517

I. Monocyklische Systeme:

1. Dreigliedrige: 292, 639
2. Viergliedrige: . . . 1258, 1823
3. Fünfgliedrige: . 120, 292—293, 489, 639, 796, 1028, 1258, 1518, 1823
4. Sechsgliedrige: 293, 489, 1028, 1823
5. Siebengliedriges: 1029
6. Achtgliedriges: 1029
7. Zehngliedriges: 1028

II. Dicyklische Combinationen:

IV+IV 293, 1823
IV+V 1518
V +VI 796
VI+VII 1258, 1518, 1824
VI+VIII 1259, 1518
VI+IX 1029, 1259, 1518
VI+X 1518
VI+XI 1519

III. Tricyklische Combinationen:

III+III+VIII 293
IV+IV+VIII 293, 1519
V +V +VI 293
VI+VI+VI . . . 489, 796, 1029
VI+VI+VIII 489
VI+VI+X 1824
VI+VI+XIV 1519

IV. Pentacyklische Combination:

V+VI+VI+VI+VI . . . 120

3. Ringglieder: C, O, S.

Nomenclatur: Meyer 1259
Bildungsregel: Meyer 1259

I. Monocyklische Systeme:

1. Viergliedriges: 796
2. Fünfgliedriges: 639

II. Dicyklische Combinationen:

V+VI . 120, 293, 489, 639, 1029, 1260, 1519

III. Tricyklische Combinationen:

III+IV+VI 796

IV. Pentacyklische Combinationen:

V+VI+VI+VI+VI 293, 489, 1260

4. Ringglieder: C, N.

Nomenclatur: Kehrmann, Rademacher und Fedor 811. — Willgerodt 1260

Digitized by Google

Physikalisches: Gabriel und Colman 1032. — Hartley, Dobbie und Lauder 1519. — Howard und Marckwald 1029—1030. — Nasini und Carrara 121

Theoretisches: Erlenmeyer jun. 1082. — Gabriel und Maass 1030. — Scholtz 1608

Bildungsregel: Auwers 1033—1034. — Bischoff 644—645, 797. — Curtius 1261. — Fischer 1541. — Meyer 1033. — Miolati 120. — Pechmann und Wedekind 293—294. — Pinner 639. — Scholtz 1608. — Scholtz und Jaross 1520—1522. — Wedekind und Stauwe . . . 800

Spaltungsregel: Busch 498. — Einhorn 645. — Fischer und Rigaud 1534. — Gilbody und Sprankling 1522, 1825. — Hantzsch und Silberrad 1261—1262. — Marckwald und Frobenius 1521. — Miolati und Lotti 490

I. Monocyklische Systeme:

1. Dreigliedrige: 121, 294, 490, 639, 797, 1032, 1262, 1521, 1824
2. Viergliedrige: 121, 294—295, 490, 640, 797, 1032, 1521—1522, 1824
3. Fünfgliedrige: 121—125, 295—298, 490—493, 640—643, 797—801, 1032—1036, 1262-1267, 1522-1527, 1824-1830
4. Sechsgliedrige: 126—127, 298-300, 493—494, 643—646, 801—804, 1036—1039, 1267—1269, 1527—1530, 1831—1833
5. Siebengliedrige: 127, 300, 804, 1039, 1269, 1833
6. Achtgliedrige: . 127, 300, 804, 1669, 1040, 1269, 1530, 1833
7. Neungliedrige: . 127, 1269—1270
8. Elfgliedrige: . . . 1040, 1270
9. Zwölfgliedrige: 494, 1270, 1530

II. Dicyklische Combinationen:

III+III . . 646, 1040, 1530, 1833
III+IV 494, 1040
III+V 300, 1040, 1531
III+VI 301, 1531, 1833
IV+IV . 127—128, 301, 494, 646, 1040, 1270, 1834
IV+V 128, 1531, 1834
IV+VI . 128, 494, 646, 804, 1040, 1270, 1834
V +V . 128, 301, 495, 646, 804, 1040, 1531, 1854
V +VI . 128-129, 301-302, 495-496, 647—649, 804—807, 1040—1042, 1270—1273, 1531—1535, 1834—1837
V +VII 1837
VI+VI . 129—131, 302—305, 496-499, 649-652, 808-809, 1042—1043, 1273—1274, 1535—1537, 1837—1839
VI+VII . 132, 305, 499, 809, 1537
VI+VIII 132
VI+XI 809

III. Tricyklische Combinationen:

III+III+IV 1840
III+IV+VI . 305—306, 499, 652, 1043, 1537, 1840

Digitized by Google

III+V +VI 499
IV+IV+VI . . 132, 306, 1840
IV+V +VI 1044
IV+VI+VI 809
V +V +V 1274, 1537
V +V +VI . 132, 306, 652, 809 —810, 1044
V +V +VIII 810
V +VI+VI . 132—133, 306, 500, 652, 809, 1044-1045, 1274-1275, 1538, 1840
VI+VI+VI . 133—134, 306—307, 500—501, 652—653, 809, 1045, 1275, 1538 —1539, 1840 - 1841
VI+VI+VII . 308, 653, 1045, 1539, 1841
VI+VI+VIII 134, 501, 809, 1540, 1841
VI+VI+X 810, 1045
VI+VI+XII . . . 308, 653, 1841
VI+VI+XIII . . . 134, 653, 810

IV. Tetracyklische Combinationen:

III+III+III+V 1841
III+IV+VI+VI 308
III+V +VI+VI 1046
IV+IV+IV+V 1276
IV+IV+V +VI 653
IV+IV+VI+VI 134, 308, 501, 1046, 1276, 1540, 1841—1842
IV+V +VI+VI 1046
IV+VI+VI+VI 653
V +V +V +V . . . 134, 308
V +V +V +VI 810
V +V +VI+VI 1046
V +VI+VI+VI 135, 308, 501, 653, 810, 1046, 1276, 1540, 1842
V +VI+VI+X 653
VI+VI+VI+VI 135, 308—309, 501—502, 654, 810—811, 1047, 1276, 1540-1542
VI+VI+VI+VIII . . 309, 1843
VI+VI+VI+X 653
VI+VI+VI+XI 1542
VI+VI+VI+XIII 135
VI+VI+VI+XV 1843

V. Pentacyklische Combinationen:

III+III+III+III+X . . . 1542
III+III+V +VI+VI . . 1047
IV+IV+V +VI+VI 309, 1047
IV+IV+VI+VI+VI 135, 654, 811, 1277, 1542, 1843
V +V +V +V +VI . . 1843
V +V +VI+VI+VI . . 1844
V +V +VI+VI+VIII . . 1048
V +VI+VI+VI+VI 654, 811, 1047, 1543 1844
VI+VI+VI+VI+VI 135, 309-310, 502—503, 655, 1048, 1543-1544, 1844
VI+VI+VI+VI+XV . . 1844

VI. Hexacyklische Combinationen:

$(IV)_2+(VI)_4$ . . . 1277, 1544, 1845
V +$(VI)_5$ 1277
$(VI)_6$ . . . 310, 655, 1048
$(VI)_5$+XII 811

VII. Heptacyklische Combinationen:

$(IV)_2+(VI)_5$ 135
$(VI)_7$ 1845

VIII. Oktocyklische Combination:

$(IV)_2+(VI)_6$ 1544

IX. Nonocyklische Combinationen:

$(IV)_4+(VI)_5$ 1544
IV +$(V)_4$ +$(VI)_4$ 1845
$(V)_4$ +$(VI)_4$+XX 1845

Digitized by Google

5. Ringglieder: C, O, N.

Nomenclatur: Cebrian 813. — Werner und Herberger . . . 1048
Bildungsregel: Pechmann und Nold 812. — Willstätter . . . 1846

I. Monocyklische Systeme.

1. Dreigliedrige: . 503, 655, 812, 1049, 1278, 1544—1545, 1846
2. Viergliedrige: . 135, 503, 655, 812, 1049, 1278, 1846
3. Fünfgliedrige: . 136, 310—311, 503, 655—656, 812, 1049—1050, 1278, 1545, 1847—1848
4. Sechsgliedrige: 136—137, 311, 503—504, 657, 812, 1050, 1545—1546, 1848
5. Siebengliedrige: . . 137, 1546
6. Achtgliedrige: 504, 657, 1848
7. Neungliedriges: 137
8. Zehngliedriges: 137
9. Einundzwanziggliedriges: . 1050

II. Dicyklische Combinationen;

III+V . 504, 812, 1050, 1279, 1546
III+VI 657, 1279
IV+IV 657, 1848
IV+V . 311, 657, 1050, 1546 1848—1849
IV+VI 137, 1279, 1546
V +V 137, 312, 657, 1279, 1849
V +VI 137—138, 311, 504, 657—658, 813, 1051, 1279, 1546—1547, 1849—1850
V +VII 813
VI+VI 138, 312, 505, 658, 813—814, 1051—1052, 1280, 1547, 1850
VI+VII . 138, 312—313, 1547—1548
VI+VIII 138, 1052
VI+X 138
VI+XI 1548
X +X 1280

III. Tricyklische Combinationen:

III+III+III 1052
III+III+VI 1280
III+IV+VI 313, 1548
IV +VI+VI 658, 1280, 1548, 1850
V +V +V 1280
V +V +VI . . . 659, 1052, 1281
V +V+ VII 1052
V +VI+VI . 138—139, 313, 659 814, 1052, 1850—1851
V +VI+VIII 659
VI+VI+VI . 139, 313, 505, 659, 814, 1052-1053, 1281, 1548—1549, 1851
VI+VI+VII . . 313, 659, 1851
VI+VI+VIII 139, 313
VI+VI+XI 659
VI+VI+XII 139
VI+VI+XIV 1851

IV. Tetracyklische Combinationen:

III+VI+VI+VI 814
III+VI+VI+XI 139
IV+IV+VI+VI 1851
IV+VI+VI+XII 314
V +V +VI+VI . . . 1053, 1549
V +VI+VI+VI . 139, 659, 814, 1549, 1851-1852
V +VI+VI+VII 660
V +VI+VI+XII 814
VI+VI+VI+VI 140, 314, 660, 1053, 1852
VI+VI+VI+XII 140

V. Pentacyklische Combinationen:

V +$(VI)_4$. 314, 660, 815, 1053, 1281, 1549, 1852
$(VI)_5$ . . . . 314, 505, 660, 815, 1053, 1550, 1852—1853

Digitized by Google

$(VI)_4+VIII$ 1550
$(VI)_4+X$ 1054, 1853

VI. Hexacyklische Combinationen:

III $+IV+(VI)_4$ 314
$(IV)_2+(VI)_4$ 1054
$V +(VI)_3$ 815
$(V)_3 +VII$ 1550

VII. Heptacyklische Combinationen:

$(IV)_2+(VI)_3$ 815
$V +(VI)_3$ 1550
$(VI)_7$ 1550
$(VI)_6+X$ 1550

VIII. Nonocyklische Combinationen:

$V +(VI)_3$ 1551
$(VI)_9$ 1551

6. Ringglieder: C, S, N.

I. Monocyklische Systeme:

1. Dreigliedrige: . . . 505, 1551
2. Viergliedrige: . . . 660, 1281
3. Fünfgliedrige: . 140, 315, 505, 660—661, 816, 1054—1055, 1281—1282, 1551—1552, 1853—1854
4. Sechsgliedrige: . 140, 506, 661, 1055, 1282, 1854
5. Siebengliedriges: 1854
6. Achtgliedriges: 1854

II. Dicyklische Combinationen:

III $+IV$ 1055
$IV +V$ 1552, 1854
$V +VI$. 141, 316, 506, 661, 816, 1055, 1282, 1552, 1854
$VI +VI$ . . 141, 316, 661, 1283
$VI +VII$ 1283
$VII+VII$ 141

III. Tricyklische Combinationen:

$III+IV+VI$ 506, 816
$III+V +VI$ 816
$IV+V +VI$ 816
$V +VI+VI$ 141
$VI+VI+VI$ 1055, 1552

IV. Tetracyklische Combinationen:

$V +VI+VI+VI$ 662
$VI+VI+VI+VI$ . . . 315, 1055

V. Pentacyklische Combinationen:

$V+(VI)_4$ 662
$(VI)_5$ 1552

VI. Hexacyklische Combinationen:

$(IV)_2+(VI)_4$ 1854

VII. Heptacyklische Combination:

$(VI)_7$ 1854

7. Ringglieder: C, O, S, N.

I. Dicyklische Combinationen:

$III+IV$ 1553
$III+V$ 1553
$III+VI$ 1055
$V +V$ 317
$V +VI$ 1854
$VI+VI$ 1553
$VI+VII$ 1553
$VI+VIII$ 141

II. Tricyklische Combinationen:

$V +VI+VIII$ 1283
$VI+VI+VII$ 142

Digitized by Google

VI+VI+VIII 141
VI+VI+X 662

III. Tetracyklische Combinationen:

V+VI+VI+VI . . . 1553, 1855

IV. Pentacyklische Combinationen:

$(V)_2$ +$(VI)_2$ 1553
V +$(VI)_4$ 662
$(VI)_5$ 816
$(VI)_4$+VIII 1553
$(VI)_4$+IX 1553
$(VI)_4$+XI 506, 816

V. Hexacyklische Combination:

V+$(VI)_4$+IX 1554

8. Ringglieder: C, X.

Mg 1056
Ca 142
Ba 1056
Hg 1056
Se 507
Fe 507
Ni 317, 507
Pd 816

9. Ringglieder: C, O, X.

Mg 507
Ca 142, 507
Zn 142, 507
Ba . . 317, 507, 508, 662, 1283, 1554
Hg 1056, 1283, 1554, 1855
Ti 1554
P . 142, 508, 817, 1056, 1554, 1856
As 317, 1856
Sb 817, 1856
Bi . . . . . 142—143, 1856
Se 1856
Cr 508, 1555
J 143, 317, 508
Ni 1283

10. Ringglieder: C, S, X.

Pb 1056

11. Ringglieder: C, O, S, X.

Ca 1283
Ba 318, 662
Hg 817
Pb 817

12. Ringglieder: C, N, X.

Hg 143, 662, 1857
P 143, 817
Se 1857
Cl 1857

13. Ringglieder: C, O, N, X.

Cu 1555
Ca 143, 318, 663
Ba 318, 508
P 143
Cl 1555
Pt 508

Digitized by Google

14. Ringglieder: C, O, S, N, X.

Mg 663
Ca. 663
Sr. 663
Ba. 509, 663
Hg 663

15. Ringglieder: C, O, X, Y.

Cu, As 1857
B, Ba 1554
Ca, Al 318
Ca, As 1856
Ba, Al 508
Ba, Cr 508

2. Umlagerungen.

Allgemeines.

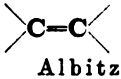
Bischoff: Systematik . . . . . 143—144
Erlenmeyer jun.: Theorie . . . . . 1555—1556
Hoff, van 't: Halogene 3
Hoff, van 't, Cohen: Dynamik 509
Meyer: Polymorphe Substanzen 1859
Michael: Gesetze . . . . . 318—319
Schenck: Umwandlungspunkt . . . . . 1283—1284
Thiele: Theorie 1556
Wegscheider: Theorie . . . . . 1284—1286
Werner: Theorie 1600

Specielle Fälle.

A. Stereochemische.

1.

Albitzky 1057, 1857. — Aschan 1557. — Auwers 1057—1058. — Blaise 1288. — Fenton 509. — Lawrence 1287—1288. — Liebermann 321. — Michael 319. — Saytzew 145. — Skraup 1061, 1558. — Willstätter, Müller 818

2. 

Albitzky 1858. — Bischoff und Hedenström 1858. — Fenton 817—818. — Fittig 1058—1060. — Franz 146. — Hoff, van 't 146. — Liebermann 320. — Michael 318, 1559. — Paal und Schulze 1857. — Pinner 1560. — Ruhemann und Beddow 1289. — Saytzew 144—145. — Schmidt 1289. — Stobbe 146. — Stobbe und Niedenzu 1559. — Tanatar 146. — Wislicenus 663. — Wislicenus und Schmidt . . . . . 1288—1289

Digitized by Google

3. >N<
Wedekind und Oechslen 1858
4. >C=N–
Auwers und Czerny 818. — Bamberger und Schmidt 1560—1561. — Bancroft 1060. — Busch 1561. — Carveth 1060. — Comstock 664. — Harries und Hübner 664. — Lax 1561. — Luxmoore 510. — Minunni und Vassallo 510. — Werner und Skiba 1061
5. –N=N–
Hantzsch und Borghaus 665. — Hantzsch und Hirsch 511

B. Structurelle.

1. **Atomverschiebung:** Bamberger und Lodter 319—320. — Bamberger und Müller 1291. — Charon 1056—1057. — Chattaway, Orton und Evans 1291—1292. — Skraup . 1060
2. **Gruppenverschiebung:** Brunner 319. — Delacre 663. — Hantzsch und Smythe 1292—1293. — Häussermann 1563. — Hirsch 822. — Hoogewerff und van Dorp 509—510. — Jacobson 320, 819—820. — Jacobson und Turnbull 818. — Morgan 1562. — Neubauer 664. — Orton 1858. — Vaubel 535
3. **Bindungswechsel:** Bischoff 1291, 1562. — Cohn 319. — Dieckmann 1562. — Faworsky 147. — Fittig 147, 1058—1060. — Lapworth und Hann 1859. — Kaufler 1290. — Knorr 147. — Marquardt 321. — Rabe 1290. — Schiff 1057, 1289. — Schmidt 665. — Vaubel 147

3. Polymerisationen.

Allgemeines.

Auwers 1293. — Beckenkamp 1613, 1614. — Bischoff 149. — Michael 1063

Specielle Fälle.

1. **Kohlenwasserstoffe:** Bischoff 666. — Klages und Allendorff 822. — Orndorff und Cameron 322
2. **Hydroxykörper:** Auwers 323. — Auwers und Orton 512. — Auwers und Walker 821. — Biltz 821, 1063. — Garelli und Calzolari 1063—1064. — Orndorff und Bliss . . . 512
3. **Aldehyde:** Auwers 1294. — Henry 323
4. **Ketone:** Auwers 1294

Digitized by Google

5. **Säuren:** Ciamician und Silber 1861. — Fittig 1294
6. **Ester:** Haworth und Perkin 821. — Pechmann . . . 1063, 1294
7. **Anile:** Auwers 512
8. **Nitrosokörper:** Bamberger und Rising . . . . . 1563—1564

4. Substitutionen.

Allgemeines.

Bischoff 149—151. — Gnehm und Blumer 1064. — Holleman 1296. — Lapworth 1564

Specielle Fälle.

1. **Salzbildung:** Wheeler 1297
2. **Hydrirung:** Anschütz, Beavis, Günther und Meyerfeld 667. — Auwers und Schröter 668. — Harries und Hübner 668. — Klages und Storp 1799. — Michael . . 323
3. **Hydroxylirung:** Bamberger 1297. — Montagne 1862
4. **Methoxylirung:** Bruyn 323. — Nölting 324
5. **Halogenisirung:** Armstrong und Lewis 1295. — Bischoff 151. — Petrenko-Kritschenko, Pissarschewsky, Herschkowitsch und Ephrussi 324. — Meyer 1565. — Societé Chimique etc. 822. — Vaubel 150, 514
6. **Aminirung:** Bannow 1862. — Fischer und Dilthey 1861—1862. — Gräbe 1565. — Lutz 1862. — Wedekind . . . 822
7. **Hydrazinirung:** Bamberger und Rising 1565. — Petrenko-Kritschenko, Pissarschewsky, Herschkowitsch und Ephrussi 324
8. **Diazotirung:** Bamberger und Rüst 1296
9. **Oximirung:** Baum 341. — Börnstein 1566. — Kehrmann 150, 1064. — Kostanecki 1296. — Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig 1064
10. **Nitrirung:** Bischoff 1295. — Degner und Pechmann 667. Holleman 1564. — Holleman und Bruyn 1296. — Miolati und Lotti 513. — Montagne 1296. — Scherpenzeel 1564. — Vaubel 513
11. **N durch O:** Blaise 1566
12. **Austausch organischer Reste:** Bodroux 1297

5. Additionen.

Allgemeines.

Bischoff 151. — Hoff, van 't 3. — Michael 3, 324—325, 1318, 1571. — Thiele 1065. — Werner 1065. — Wislicenus 3, 151

Digitized by Google

Specielle Fälle.

1. **Wasserstoff:** Bamberger 669. — Erlenmeyer jun. 1566. — Fittig 1066. — Stobbe 1066. — Thiele 1566. — Thomas-Mamert 164
2. **Sauerstoff:** Auerbach und Wolffenstein 1570. — Blanksma 1569. — Fromm und Mangler 1570 — Posner. . 1796—1799
3. **Hydroxyl:** Albitzky 1299, 1864
4. **Wasser:** Cain 325. — Desgrez 152. — Hewitt, Moore und Pitt 824. — Heyl und Meyer 1570. — Meyer 515. — Sachs 1570. — Salzer 325, 514—515, 668, 823. — Trillat und Cambier 151. — Wegscheider. 365
5. **Chlor:** Mac Crae. 824
6. **Brom:** Autenrieth und Spiess 1567. — Biltz 668—669. — Bistrzycki und Stelling 1569. — Kolbe 1567. — Michael 324, 1067, 1567—1568. — Paal und Schulze 1863. — Pechmann und Gräger 1568. — Stobbe 1066—1067. — Thiele 1299. — Wislicenus 1567. — Wislicenus und Schmidt 1298. — Wislicenus und Seeler 325. — Vaubel . . . 325
7. **Jod:** Mac Crae 824
8. **Halogenwasserstoff:** Hewitt, Moore und Pitt 824. — Michael 324, 1566, 1567. — Noyes und Patterson 1863. — Paal und Schulze 1863. — Werner 245—246. — Wislicenus, Talbot und Henze . . . . . 1298—1299
9. **Nitro:** Biltz 1864—1865. — Schmidt 1570
10. **Phosphorsäure:** Klages 1800. — Klages und Lickroth 1069—1070. — Raikow 1300
11. **Arsensäure:** Klages. 1800
12. **Schwefelsäure:** Hoogewerff und van Dorp 1068, 1865
13. **Quecksilber:** Biilmann . . . . . 1570—1571
14. **Organisches:** Braun 1301—1302. — Buchner und Witter 152. — Fischer und Windaus 1300—1301. — Hantzsch und Glogauer 669. — Pauly 823. — Ruhemann und Browning 823. — Scholl und Nörr 1302. — Wallach und Borsche 823

6. Abspaltungen.

Allgemeines.

Bischoff und Walden: Oxysäuren, Halogenfettsäuren 155
Michael: Additions-Abspaltungsgesetz 1571
Sperber: Dissociation 348
Thomas-Mamert: Sur l'application de la stéréochemie etc. . 163—164

Digitized by Google

Specielle Fälle.

1. **Ionenspaltung:** Calame 825. — Freer 1323. — Smith 825. — Walker und Appleyard 328. — Wegscheider. . 1865—1869
2. **Wasser:** Bischoff 152. — Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brünning 1869. — Semmler 1575. — Tissier und Grignard 1574. — Wohl und Oesterlin 1575
3. **Halogen:** Auwers 1069. — Bischoff 1305, 1306. — Gomberg 1305, 1573. — Liebermann 1305. — Michael 326—328, 1574. — Wislicenus und Schmidt 1303
4. **Halogenwasserstoff:** Bernhard 153. — Brussow 1302. — Cohen 516. — Freer 1323. — Fritsch 153. — Krafft 516. — Lossen und Riebensahm 516. — Michael 326—328, 1573. — Paal und Schulze 1869. — Riet, v. d. 153. — Skraup 1572. — Ssemenow 1068. — Stobbe 1068. — Wislicenus und Henze 1303. — Wislicenus und Seeler 328. — Vaubel 329
5. **Stickstoff:** Cain und Nicoll 1871. — Euler 1870—1871. — Hantzsch und Blagden 1304. — Tröger und Ewers . 1304
6. **Kohlensäure:** Blanksma 1870. — Cazeneuve und Moreau 826. — Hjelt 152—153. — Klages und Lickroth 1071. — Ssemenow 1068. — Stobbe 1068. — Tröger und Uhde 1069. — Wislicenus und Henze. 1303
7. **Phenol:** Bischoff. . . . . 1304—1305
8. **Aldehyde:** Oddo 1576. — Ssemenow 1068. — Stobbe . . . 1068
9. **Ketone:** Stobbe 1069
10. **Organische Säuren:** Fittig und Köhl 1069. — Hantzsch 154. — Hoogewerff und van Dorp 1576. — Klages und Lickroth 1069—1071. — Ley 328—329. — Muhr 329
11. **Ester:** Young und Fortey. 1869
12. **Organische Halogenide:** Jones. 1576
13. **Salze organischer Basen:** Wedekind. 1870

7. Hydrolyse.

Allgemeines.

Conrad und Brückner 329. — Meyer 329. — Wegscheider. 517

Specielle Fälle.

1. **Verseifungsgeschwindigkeiten:** Bischoff und Hedenström 1872—1874. — Cohen 517. — Hjelt. . . . . .517—518
2. **Amidspaltung:** Remsen 670. — Remsen und Reid 1072. — Sachs und Goldmann 1871

Digitized by Google

3. **Sulfonsäurespaltung:** Autenrieth und Hennings 1871. — Crafts 1577

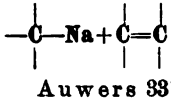
8. Verkettungen.

Allgemeines.

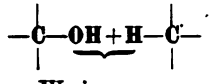
Freundler: La stéréochemie du carbone etc. 346
Menschutkin: Zur Kenntnifs des Benzolringes . . . . . 826—828
Raikow und Schtarbanow: Theoretische Ueberlegungen 1587—1590
Thomas-Mamert: Sur l'application de la stéréochemie etc. 163—164

Specielle Fälle.

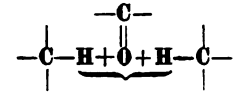
I. Kohlenstoff-Kohlenstoff.

1. 

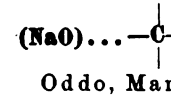
Auwers 331—332. — Stobbe 1073

2. 

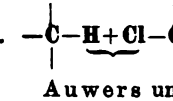
Weisse 333, 524

3. 

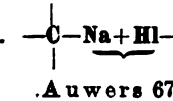
Conrad und Reinbach 1578. — Goldschmidt 1874. — Knövenagel 829. — Königs, Bischkopf und Stockhausen 1578. — Komppa 1307. — Weinschenk. 1578

4. 

Oddo, Mameli . . . . . 1578—1579

5. 

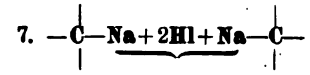
Auwers und Keil 1875. — Kunckell und Hildebrandt 1579. — Meyer und Pavia 524

6. 

Auwers 670. — Bischoff 330—331, 518—522. — Bone und Sprankling 1072—1073. — Emery 523. — Jackson und Ittner 332. — Ipatiew 828. — March

Digitized by Google

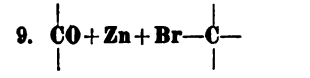
1875. — Montemartini 522—523. — Zelinsky und Rudewitsch 332

7. 

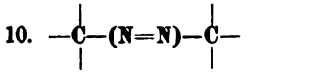
Bischoff . . . . . 520—521, 673

8.

Hell 333. — Young und Fortey . . . . . 1306—1307

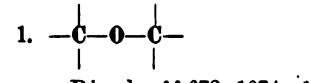
9. 

Reformatzky . . . . . 523—524

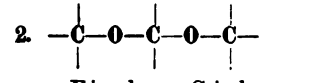
10. 

Gomberg 671

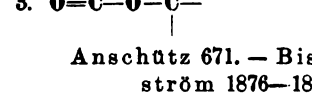
II. Kohlenstoff-Sauerstoff.

1. 

Bischoff 673, 1074—1077, 1308—1309, 1580—1582. — Freund 671. — Oddo 1579. — Rosenfeld-Freiberg 1875. — Ruhemann und Beddow 1307. — Sagrebin 1073—1074. — Spiegel und Sabbath 1580. — Steger 1074. — Stobbe 1580

2. 

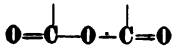
Fischer, Giebe 671, 882

3. 

Anschütz 671. — Bischoff 528. — Bischoff und Heidenström 1876—1877. — Blaise 831. — Blank 525. — Brühl 335. — Brunn und Tolloczko 1311. — Donnan 524. — Errera 1077. — Fischer und Speier 334. — Gattermann, Fritz u. Beck 1077. — Goldschmidt 335, 524. — Gräbe 1310. — Gräbe und Leonhardt 527. — Hlavnicka 1582. — Holde und Marcusson 1876. — Jannasch und Weiler 340. — Kahn 1811, 1876. — Kellas 672. — Knoblauch 672. — Kretzer 672. — Mac Crae 1582. — Menschutkin 671, 827,

Digitized by Google

828. — Meyer 335—340, 525—527, 672. — Meyer und Heyl 338. — Meyer und Molz 672. — Meyer und Wöhler 526. — Mills und Easterfield 1876. — Ostwald 1310—1311. — Pechmann 831. — Petersen 334, 525. — Rupp 527. — Salkowski 340. — Schryver 1077. — Sudborough und Lloyd 829—831. — Tafel 525. — Wegscheider 334—335, 525, 672, 1877. — Zincke und Francke . . . . . 527—528

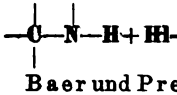
4. 

Haller . . . . . 340—341

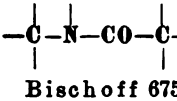
III. Kohlenstoff-Schwefel.

Bischoff 673. — Posner 1582—1583, 1796—1799. — Wheeler und Johnson 1877

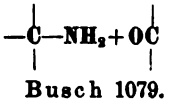
IV. Kohlenstoff-Stickstoff.

1. 

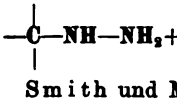
Baer und Prescott 529. — Bischoff 529, 677—680, 833—838, 1082. — Fischer und Windaus 1300—1301. — Flintermann und Prescott 529. — Lachmann 528. — Menschutkin 341, 674—675, 826—828, 1080, 1082, 1312, 1877—1878. — Morgan 1878. — Nagornow 673. — Pinnow 1082, 1584. — Schliom 1878. — Schmidt 1080. — Scholtz 832—833. — Wedekind 1080—1082, 1312—1313, 1583—1584

2. 

Bischoff 675—677, 839—840, 1585—1586. — Goldschmidt und Wachs 677. — Grosch 1079. — Marckwald 1079. — Marcuse und Wolffenstein 1586. — Paal 528. — Paal und Benker 1077—1078. — Paal und Härtel 1078

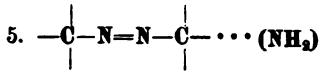
3. 

Busch 1079. — Eibner 1584—1585. — Gräbe 1079

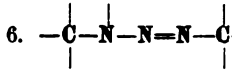
4. 

Smith und Mac Coy 1878

Digitized by Google

5.  (NH$_2$)

Mehner 1879

6. 

Bamberger und Rising . . . . . 1586—1587

V. Kohlenstoff-Sauerstoff-Stickstoff.

Lloyd und Sudborough 1082

VI. Kohlenstoff-Sauerstoff-Phosphor.

Klages 1800. — Raikow 1300. — Raikow und Schtarbanow . . . . . 1587—1589

VII. Kohlenstoff-Sauerstoff-Arsen.

Klages 1800

VIII. Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Phosphor.

Raikow und Schtarbanow . . . . . 1589—1590

Digitized by Google

I. Allgemeine Stereochemie

von C. A. Bischoff.

Für die Auswahl und Abgrenzung des von jetzt ab *alljährlich* zu behandelnden Stoffes ist folgende Ueberlegung maſsgebend:

Die *Stereochemie* umfaſste anfänglich nur die Lehre von der *„räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel"*. Die Frage nach der räumlichen Anordnung der *Molekeln unter einander* ist nur vorübergehend bei der Discussion des Begriffes der *„physikalischen Isomerie"* gestreift worden. Dagegen ist die Erforschung des weiteren Problems: *„die Bewegung der Atome im Raume"* in den Vordergrund des Interesses getreten, seitdem die Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse bei den chemischen Reactionen von einer ständig wachsenden Zahl von Experimentatoren gepflegt wird. Die Stereochemie muſs mit der Erweiterung der ihr zugefallenen Aufgabe mithin Alles verfolgen, was sich auf *Bewegungen der Molekeln* und der *Atome* bezieht und in diesen Fragen besonders auch den Fortschritten der *Physik* ihre Aufmerksamkeit schenken.

Nachdem Jedem, der theoretisirend oder experimentirend an ein Problem der Stereochemie herantreten will, die einschlägige Literatur durch das *„Handbuch der Stereochemie"* von C. A. Bischoff und P. Walden[1]) leicht zugänglich geworden ist, empfiehlt es sich, in Anlehnung an die Stoffeintheilung dieses Werkes für die jährliche Berichterstattung folgende Hauptgruppen zu unterscheiden:

I. Allgemeine Stereochemie.
II. Optische Isomerie.
III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.
IV. Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen.

[1]) Frankfurt a. M., H. Bechhold, 1894 (XVI u. 1060 Seiten).

Digitized by Google

Im ersten Abschnitte sollen aufser den speciellen Monographien über *Stereochemie* auch jene Publicationen erwähnt und eventuell besprochen werden, welche mit den Problemen der Raumerfüllung und der Bewegungen im Raume zusammenhängen, sowie die auf die *Krystallisations-* und andere *physikalische* Verhältnisse sich beziehenden Publicationen Berücksichtigung finden. Die übrige Untertheilung des Stoffes wurde möglichst der in dem oben angeführten Handbuche gewählten angepafst, um eine Orientirung über das vor 1894 Veröffentlichte dem Leser in jedem einzelnen Falle zu erleichtern.

„*La structure intime des molécules chimiques*" betitelt A. Studler[1]) eine Schrift, in welcher unter anderem die intime Structur der „Gruppe C = 12" durch Aneinanderlagerungen von *Kugeln* ausgedrückt wird. Während der *geometrische* Theil der Ausführungen (S. 17 bis 36) immerhin instructiv ist, zeugt die Anwendung auf den *chemischen* Theil von einer Verkennung der modernen Errungenschaften, so dafs die stolze Hoffnung des Verfassers (S. 116) wohl nicht sobald in Erfüllung gehen wird: „Wir sind überzeugt, dafs unter den Händen eines Chemikers, welcher entschlossen die neuen Principien seiner Untersuchungen zu Grunde legt, die Stereochemie in kurzer Zeit ungeahnte und rapide Fortschritte verzeichnen wird."

Die *zweite* Auflage von J. H. van't Hoff: „Die Lagerung der Atome im Raume[2])" bringt folgende Capitel:

A. *Stereochemie des Kohlenstoffs*: I. Das asymmetrische Kohlenstoffatom. — II. Die Spaltung der inactiven Gemenge. Umwandlungstemperatur. — III. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. — IV. Ortsbestimmung der Stereomeren. — V. Die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. — VI. Ringbindung. — VII. Numerischer Werth des Drehvermögens.

B. *Stereochemie des Stickstoffs:* I. Dreiwerthiger Stickstoff. — II. Verbindungen mit fünfwerthigem Stickstoff.

Aus dem Inhalte müssen hier folgende Punkte auszugsweise hervorgehoben werden:

S. 5. Die innere Stabilität des Moleküls tritt nur beim absoluten Nullpunkte, d. h. bei Abwesenheit aller inneren Bewegung auf. Sonst ist das Gleichgewicht immer mit bedingt durch Wechselwirkung mit anderen.

---

[1]) Paris, Gauthier-Villars et fils, 1893. — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1894. (136 Seiten gegen 53 der ersten Auflage.)

Digitized by Google

Die Atom*mechanik* hat die Sachlage beim absoluten Nullpunkte zu erklären.

Für die Stereochemie soll vor der Hand von Bewegung der Atome abgesehen werden, indem man sich stillschweigend die Sache so denkt, wie sie etwa beim absoluten Nullpunkte sein würde. Die zu erklärenden *Isomerie*erscheinungen stehen offenbar in einem gewissen Gegensatze zur Bewegung, sie sind durchaus keine Folge daraus; denn sie kommen bei steigender Temperatur, d. i. bei steigender Bewegung, sogar zum Verschwinden und prägen sich im entgegengesetzten Falle mit stets schrofferer Selbstständigkeit aus. Wer dennoch Bewegung annehmen will, der denke sich die im Folgenden vorgestellten ruhenden Systeme als Ausdruck bestimmter Lagen, um welche die Bewegung, wohl periodisch, stattfindet.

S. 68 ff. Optische Isomerie fehlt bei Aethylenderivaten.

S. 75 ff. Allylentypus, $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C=C=C\!<\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$, enantiomorphe Bilder, also optische Activität zu erwarten.

S. 77. Ortsbestimmung bei ungesättigten Verbindungen.

Gegen die Einwände, welche A. Michael (J. pr. Chem. 46, 210 ff.) in Bezug auf die Additionsprocesse in der Wislicenus'schen Deutung erhoben hat, macht van't Hoff (Lagerung der Atome im Raume, 1894, S. 80) Folgendes geltend:

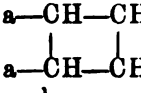
1. Sämmtliche Bedenken kommen darauf hinaus, dafs statt des erwarteten Productes ein anderes entsteht, das unter den Versuchsbedingungen stabiler ist; dann aber ist eine secundäre Umwandlung, die das wesentliche Resultat markirt, immerhin möglich, sogar in Fällen, wo diese secundäre Umwandlung sich nicht direct verwirklichen läfst; denn man hat den „status nascens" in Betracht zu ziehen.

2. Sämmtliche Bedenken beziehen sich auf Halogenderivate. Dafs bei diesen besonders leicht Umlagerungen eintreten, ist bei *gesättigten* Verbindungen schon beobachtet worden: aus activen Oxysäuren entstehen inactive Chlor- oder Bromderivate, obwohl andererseits nachgewiesen wurde, dafs auch die entsprechenden *activen* Chlor- und Bromderivate stabil sein können. Es ist daher der Beweis für die Lagerung der Atome im Aethylentypus durch solche Additionsreactionen zu führen, bei welchen Halogene keine Rolle spielen.

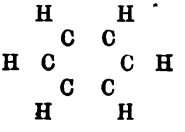
S. 83 weist darauf hin, dafs die Isomerie der Trimethylenderivate, ähnlich derjenigen der Dimethylenderivate, von van't

Digitized by Google

Hoff schon in seiner ersten in holländischer Sprache erschienenen Broschüre (1874) vorausgesagt war.

Sechs Isomerietypen für  , wovon vier spaltbar sein müssen, also im Ganzen zehn.

S. 93. Im *Benzol* fehlt der Aethylencharakter, der Acetylencharakter ist eingetreten und mit ihm ist jeder Anlafs zu stereochemischen Betrachtungen verschwunden. Die Construction des Benzols durch Tetraëder führt zu der bekannten Differenz zwischen 1,2 und 1,6, falls Kekulé's Lehrsatz als Grundlage gewählt wird, während bei Ladenburg's Prisma schon in Bisubstituten Activität zu erwarten wäre. Dieses Bedenken läfst sich jedoch damit beseitigen, dafs in der tetraëdrischen Gruppirung nur die Ursache der schliefslichen Atomlagerung zu suchen ist, die dann im Benzol bei Anordnung in der Ebene folgende wäre:



Die Tetraëder sind dann als Ursache der Gruppirung, nicht als etwas wirklich Vorhandenes zu betrachten.

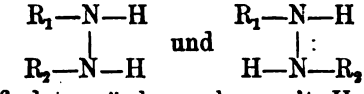
S. 127. Dreiwerthiger Stickstoff ohne Doppelbindung. Wichtig ist zunächst, dafs hier, wo es sich um Configuration von *vier* Atomen oder Gruppen NXYZ handelt, ein noch einfacherer Fall vorliegt als beim Kohlenstoff, wo es deren *fünf*, $C(R_1 R_2 R_3 R_4)$, zu beachten gilt. Ganz allgemein genommen, ohne also vorläufig das Tetraëder zu Hülfe zu nehmen, kann man in diesem Falle sagen, dafs, sobald zwei Gruppen gleich sind, z. B. R_3 und R_4, eine numerische Nothwendigkeit fordert, dafs diese gleichen Gruppen dem Ganzen gleich gegenüber stehen, was nur stattfindet, wenn sie in Bezug auf die durch CR_1R_2 gehende Ebene symmetrisch angeordnet sind. Damit gelangt man sofort zur tetraëdrischen Gruppirung; nun können ebensowohl R_1 oder R_2, wie auch der Kohlenstoff im Centrum liegen, letzteres ist nur der Fall bei Annahme von richtenden Kräften, die vom Kohlenstoff ausgehen. Bei den Stickstoffderivaten NXYZ käme man auf allgemein numerischen Grundlagen zu irgend einer Tetraëderform, die dann selbstverständlich unsymmetrisch wäre und zu optischer Isomerie führen müfste. Absichtliche Spaltungsversuche ergaben bekanntlich negative Resultate. Nicht unwahrscheinlich

Digitized by Google

liegen also die Gruppen NXYZ in einer Ebene, was wieder auf richtende, jetzt vom Stickstoff ausgehende Kräfte hinweist.

S. 131. Dreiwerthiger Stickstoff mit Ringbindung. Die Fälle der fünf isomeren (?) Piperidinmonocarbonsäuren (Ladenburg, Ber. 25, 2775) des Coniins (s. optischer Theil) und des Benzylmalimids (Guistiniani, Gazz. chim. ital. 23, I, 168), vergleicht van't Hoff mit den „Fällen der Doppelbindung", da auch hier im gebundenen Kohlenstoffradical Symmetrie fehlt.

Bindung von Stickstoff an Stickstoff. Die für die Willgerodt'schen Isomeriefälle (vergl. Ber. 10, 606, 613) gegebene Erklärung, welche in den Typen



und

ihren Ausdruck findet, würde nach van't Hoff (Lagerung der Atome im Raume, 1894, S. 134) darauf hinweisen, dafs bei einfacher Stickstoffbindung die freie Drehung aufgehoben ist, wie bei doppelter Bindung von Kohlenstoff. Die supplementären Stickstoffvalenzen könnten dabei die Ursache sein, und *doppelt* gebundener Stickstoff stellte sich damit neben dreifache Kohlenstoffbindung, ohne Isomerie zu veranlassen.

Verbindungen mit fünfwerthigem Stickstoff. Das bisher vorliegende Experimentalmaterial deutet van't Hoff (Lagerung der Atome im Raume 1894, S. 134) dahin, dafs im Chlorammonium, der möglichen Activität in den Derivaten wegen, sämmtliche Atome nicht in einer Ebene liegen, während die vier Wasserstoffatome keine identische Lagen im Moleküle haben. Die Nichtactivität bei Gleichheit zweier Gruppen würde darauf hinweisen, dafs in diesen Fällen die gleichen Gruppen sich in Bezug auf die durch die zwei anderen, das Stickstoffatom und das Chlor, gehende Ebene symmetrisch lagern. Dem früher[1]) vorgeschlagenen Cubus legt van't Hoff folgende Betrachtung zu Grunde: Der Stickstoff liegt im Centrum, die fünf gebundenen Gruppen in fünf Eckpunkten. 1, 2, 3 haben gleiche Lage, sie entsprechen den an die drei Hauptvalenzen gebundenen Alkylen und liegen beim trivalenten Stickstoff mit ihm in einer Ebene; hier sind sie unter dem Einflufs des in 4 befindlichen Chlors etwas aus der Lage gerückt; in 5 liegt das vierte Alkyl. Für $(R_1)_3 R_2 N Cl$ tritt die Möglichkeit von Isomerie auf, je nachdem sich R_2 (z. B. $C_4 H_9$) in 5 oder in 1 bis 3 befindet. Ein Grund für Activität liegt noch

[1]) van't Hoff, Ansichten über organische Chemie, 1881, S. 79.

Digitized by Google

nicht vor. Die Stabilität des einen Derivates $(CH_3)_3(C_4H_9)NCl$ hat sich als eine sehr geringe herausgestellt. Für $(R_1)_3R_2R_3NCl$ entspricht die asymmetrische Configuration (R_1 in 5) der Activität. Aufserdem ist noch immer eine symmetrische möglich: R_2 oder R_3 in 5. Die geringe Stabilität führte zum symmetrischen Typus: $(C_2H_5)(CH_3)_2(C_3H_7)NCl$, der nicht gespalten werden konnte. Für $R_1R_2R_3R_4NCl$ ist die innere Symmetrie ausgeschlossen. Es sind vier Typen vorauszusehen, je nachdem jede der vier verschiedenen Gruppen in 5 sich befindet; jede der vier Typen wäre in zwei entgegengesetzt drehende Isomere spaltbar, vergl. unten $(C_4H_9)(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)NCl$ unter $C_{10}H_{24}NCl$.

Le Bel[1]) ist der Ansicht, dafs die von Wislicenus eingeführte Bezeichnung: „Begünstigte Lage" den Verhältnissen der Kohlenstoffverbindungen mit *einfach* gebundenen Atomen in der *Kälte* entspricht, dafs mit zunehmender Temperatur die *Rotation* zunehme, d. h. die an der „begünstigten Lage" wirksamen Kräfte überwunden werden. Bei höherer Temperatur, z. B. beim Isobutylamyläther schon bei 100°, sind die Einflüsse der „Begünstigung" ganz überwunden, daher wird bei dem erwähnten Beispiele die optische Drehung constant: gleichmäfsig freie Rotation.

L. Bouveault[2]), vergl. A. Combes[3]), nennt ein Kohlenstoffatom, dessen vier Werthigkeiten sich in einer Ebene befinden, ein „carbone plan". Solche aus der normalen Deformation eines Tetraëders hervorgegangene „ebene Kohlenstoffatome" nimmt er an im Falle der Acetylenbindung und in den Ringen.

Endlich sei auf folgende Abhandlungen hingewiesen, welche zur weiteren Ausbildung der stereochemischen Lehren Anregungen zu geben im Stande sind:

Brillouin[4]). Mouvements émis par une sphère en mouvement dans un milieu élastique indéfini; Réaction du milieu sur la sphère. Mouvements d'une sphère dans une atmosphère gazeuse. Vibrations propres de l'espau extérieur[5]).

E. v. Fedorow. Minimumproblem in der Lehre von der Symmetrie[6]).

Lord Kelvin. Ueber homogene Raumtheilung[7]). — Derselbe. Ueber die Molekularanordnung[8]).

A. Turner. Die Kraft und Materie im Raume. Grundlage

---

[1]) Compt. rend. 119, 226. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 356. — [3]) Daselbst, S. 436. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 2, 117—143. — [5]) Daselbst, S. 417. — [6]) Neues Jahrb. f. Mineralogie (1894) 1, 56. — [7]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 1 (1894). — [8]) Boyle-Lecture, Oxford 1894.

Digitized by Google

einer neuen Schöpfungstheorie[1]). — Derselbe. Die zerstreute Materie[2]).

Ueber **Krystallisationsverhältnisse** orientiren uns folgende Publicationen.

W. Barlow[3]) bezeichnet als Gegenstand seiner Abhandlung: „Ueber die geometrischen Eigenschaften homogener, starrer Structuren und ihre Anwendung auf Krystalle" die Art der Anordnung gleichartiger Theile in homogenen Structuren im Allgemeinen ohne Bezugnahme auf irgend eine Atom- oder Krystalltheorie zu untersuchen und auf diese Weise ein rein geometrisches Fundament zu legen, das allen Theoretikern eine gemeinschaftliche Grundlage zu bieten im Stande ist. — Aus den interessanten Darlegungen sei hier nur eines der gewonnenen Resultate wiedergegeben:

Die Thatsache, dafs die Krystalle fast alle, wenn nicht thatsächlich alle 32 geometrisch möglichen Arten der Symmetrie zeigen, ist ein gewichtiges Zeugnifs dafür, dafs die Krystalle homogene Structuren sind; dieselben sind theils mit ihren eigenen Spiegelbildern identisch, theils nicht. Sie ist jedoch kein Beweis für die Beschaffenheit der Atome oder Molekeln, oder auch nur für deren Existenz. Wenn jedoch die Existenz von Atomen als auf anderem Wege erwiesen angenommen werden kann, und in einem gegebenen Falle das Zahlenverhältnifs der verschiedenen vorhandenen Atome bekannt ist, und wenn man weiter weifs, dafs gleichartige Atome gleichartige Lagen in der Structur einnehmen, so ist einiges Licht auf die relative Anordnung der verschiedenen Atome geworfen durch die Lage der singulären Punktsysteme in den homogenen Structuren. Ein weiterer Beweis dafür, dafs Krystalle homogene Structuren sind, wird durch die Thatsache erbracht, dafs die Tetartoëdrie der Krystallform gewöhnlich mit der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes verbunden ist. Denn wenn wir die Punktsysteme jener homogenen Structuren prüfen, welche Tetartoëdrie zeigen, so sehen wir, dafs die Punkte meistens eine deutlich spiralförmige Anordnung haben, und wie wohl bekannt, ist eine spiralförmige Structur nöthig, um die erwähnte optische Eigenschaft zu erklären. Zum Verständnifs sei noch beigefügt, dafs Barlow die *„homogene starre Structur"* als eine Anordnung von beliebig beschaffener Materie

[1]) 4. Aufl., Leipzig 1894, Th. Thomas. — [2]) Daselbst 1895. — [3]) Zeitschr. Kryst. 23, 1—63.

Digitized by Google

constanter Form definirt, die sich gleichförmig in ihrer ganzen Ausdehnung immer wiederholt. Vergleiche hierzu:

E. von Fedorow. Das Grundgesetz der Krystallographie[1]). Hierzu Bemerkungen von:

Vic. de Souza-Brandão[2]).

Ferner G. Cesàro[3]). Ueber Congruenz hemiëdrischer Formen.

C. Viola[4]). Ausgleichungsmethode der geometrischen Krystallographie. — Derselbe[5]). Ein Wort über den Hauptsatz der Symmetrie der Krystalle.

J. W. Retgers[6]). Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit.

Bemerkungen hierzu: F. Rinne[7]). Ueber Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen.

J. W. Retgers[8]). Ueber chemische Verbindungen isomorpher Körper. Die Mischungsverhältnisse bei den Vitriolen der Magnesiumreihe. Antwort an Herrn F. Rinne.

Ueber die **Schmelzbarkeit** isomerer Verbindungen hatte sich schon 1882 Th. Carnelley[9]) dahin geäufsert:

S. 5. „Von zwei isomeren Verbindungen *schmilzt* diejenige höher, deren Atome mehr *symmetrisch* und mehr *compact* gelagert sind, als jene, in welcher die Atomanordnung asymmetrisch oder in Form langer Ketten stattgefunden hat."

Neuerdings besprach W. H. Perkin jun.[10]) die Eigenschaften der cis- und trans-Modificationen der 1,2-Tri-, Tetra- und Pentamethylendicarbonsäuren. Ein Vergleich der Schmelzpunkte mit denen der Dialkylbernstein- bezw. Glutarsäuren und den Hexahydrophtalsäuren ergiebt, dafs die trans-Form stets höher schmilzt als die cis-Form. Ausnahmen hiervon bilden $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäuren, Hexahydroisophtalsäuren und Tetramethylendicarbonsäure. Während alle cis-Formen mehr oder weniger leicht Anhydride bilden, hängt diese Fähigkeit bei den trans-Modificationen von den Spannungsverhältnissen ab: Fumarsäurewinkel = 180° (kein Anhydrid); Dialkylbernsteinsäure oder Hexahydrophtalsäurewinkel = etwa 109° (unbeständiges Anhydrid). 1,2-Tetramethylendicarbonsäure giebt in der trans-Form mit Acetylchlorid bei 160° *kein* Anhydrid, beim Destilliren geht sie theilweise in das Anhydrid

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **23**, 99—113. — [2]) Daselbst, S. 255—258. — [3]) Daselbst, S. 279. — [4]) Daselbst, S. 333—343. — [5]) Daselbst, S. 466. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 1—52. — [7]) Daselbst, S. 522—534. — [8]) Daselbst **15**, 529—587. — [9]) Phil. Mag. [5] **13**, 116. — [10]) Chem. Soc. J. **65**, 572.

Digitized by Google

der cis-Form über. Die 1, 2-trans-Pentamethylendicarbonsäure giebt mit Acetylchlorid bei 100° *kein*, bei 140° das Anhydrid der cis-Form.

H. Arctowski[1]) spricht sich am Schlusse einer Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnifs des Lösungsvorganges" dahin aus, dafs die chemische und physikalische Theorie der Lösungen vereinigt werden müssen, dafs der rein physikalische Vorgang der Vertheilung oder Diffusion erst erfolgen kann, nachdem ihm ein Vorgang wesentlich chemischer Natur vorangegangen ist. Der Raum z. B., den der Schwefelkohlenstoff einnimmt, ist nur für die Molekeln dieses Körpers selbst ein leerer Raum, diese können sich zwischen ihren Analogen frei bewegen, aber dieser Raum wird auch ein durchdringlicher sein für einen jeden Körper, dessen Molekeln im Stande sind, sich mit denen des Schwefelkohlenstoffs zu vereinigen, um Molekelcomplexe zu geben, welche den Molekularaggregaten dieser Flüssigkeit analog sind, ähnliche Eigenschaften und *Bewegungen* besitzen und sich daher leicht in der Masse dieses Lösungsmittels vertheilen können.

II. Optische Isomerie

von **E. Wedekind.**

Bibliographie.

„Die Lagerung der Atome im Raume" von J. H. van't Hoff. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage[2]). Mit einem Vorwort von Dr. Johannes Wislicenus. — Soweit inactive Verbindungen in Betracht kommen, ist der Inhalt der Broschüre im vorigen Abschnitt bereits mitgetheilt worden; es erübrigt noch, auf diejenigen Capitel zurückzukommen, welche sich mit der optischen Activität beschäftigen. Nach Darlegung der Grundidee folgt die experimentale Bestätigung derselben, indem der Charakter der durch den asymmetrischen Kohlenstoff bedingten Isomerie erörtert wird, und zwar zunächst hinsichtlich der optischen Activität und der Krystallform, und darauf mit Hinweis

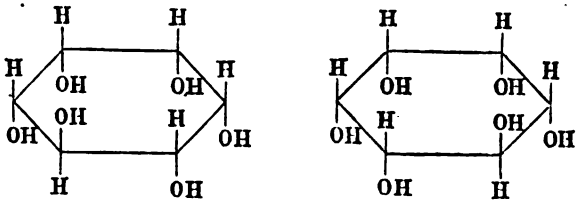
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 392—410. — [2]) Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, 1894.

Digitized by Google

auf die Verschiedenheit in chemischer und physiologischer Hinsicht. Das thatsächliche Zusammentreffen der optischen Isomerie mit dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffs wird erhärtet durch eine Zusammenstellung der activen Verbindungen, durch Beispiele der bestätigten Prognose der Activität und durch die experimentell bestätigte Thatsache, dafs die Activität in den Derivaten zugleich mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verschwindet. Am Schlusse des *ersten* Capitels wird die Frage, ob jede Gruppendifferenz am Kohlenstoff genügt, um Activität zu veranlassen, im bejahenden Sinne beantwortet, seitdem erwiesen ist, dafs die Differenz zwischen Wasserstoff und Halogen zur Activität hinreichend ist. — Das *zweite* Capitel behandelt die Spaltung der inactiven Gemenge, sowie die Umwandlungstemperatur. Die Spaltung inactiver Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff kann erfolgen durch Anwendung activer Verbindungen, durch Anwendung von Organismen und durch spontane Spaltung; jede Methode wird durch die bisher erfolgten praktischen Verwendungen illustrirt und schliefslich noch der Spaltungsbeweis durch Synthese der inactiven Mischung besprochen. Nachdem noch die Unspaltbarkeit bei Abwesenheit von asymmetrischem Kohlenstoff durch eine Anzahl von Beispielen dargethan ist, wird die gegenseitige Umwandlung activer Körper, sowie die Gleichgewichtslage vom thermischen, speciell vom thermodynamischen Standpunkte beleuchtet; den Schlufs des Capitels bildet der inactive, nicht spaltbare Typus. — Im *dritten* Capitel, welches von den Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen handelt, wird nach Anwendung der Grundidee die experimentelle Bestätigung durch Zahl und Charakter der vorausgesehenen Isomeren, sowie durch die Bildung der Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen gegeben. Die Umwandlung von Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen wird an Beispielen aus der Chiningruppe, aus der Borneol- und Mentholreihe u. s. w. gekennzeichnet. Die Vereinfachung durch die Symmetrie der Formel führt zum inactiven, nicht spaltbaren Typus, speciell zu demjenigen der Weinsäure, der Glutarsäure und der Zuckersäuren. — Das *vierte* Capitel behandelt die Ortsbestimmung der Stereomeren und im Besonderen die Resultate E. Fischer's in der Zuckergruppe. — Das *fünfte* Capitel bringt die Stereochemie der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen; nach Darlegung der Grundidee wird die Frage nach der Activität bei Aethylenderivaten im negativen Sinne beantwortet, entgegen den Angaben Le Bel's und Perkin's

Digitized by Google

über die angebliche Activität der Citraconsäure, der Chlorfumar- und -maleïnsäure und des Styrols. Besondere Bestätigung erfährt diese Anschauung durch die Beobachtung Walden's, dafs Pilzwucherungen Maleïnsäure nicht activiren, ferner durch die Thatsache, dafs Liebermann sein actives Zimmtsäuredibromid in inactive Bromzimmtsäure, $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$, und Walden seine active Chlorbernsteinsäure in inactive Fumarsäure überführen konnte. — Das *sechste* Capitel — von der Ringbildung handelnd — erörtert die Gründe für die Activität bei Hexamethylenderivaten. Besondere Berücksichtigung erfährt der Inosit, dessen Rechts- und Links-Formen durch folgende sterischen Formeln wiedergegeben werden:



Der Inhalt des *siebenten* Capitels ist für die optische Isomerie von Bedeutung, da er eine vollständige Uebersicht der Arbeiten über den numerischen Werth des Drehungsvermögens bringt. Nachdem die Vergleichbarkeit der Zahlenergebnisse einer Kritik unterworfen ist, wird die Untersuchung in verdünnter Lösung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Molekulargewichts als nothwendige Vorbedingung hingestellt. Für das Drehungsvermögen der Elektrolyte sind die Gesetze von Oudemanns und Landolt von fundamentaler Bedeutung, sie lassen sich durch die Theorie der elektrolytischen Dissociation voraussagen. Für das complicirtere Verhalten der Halbelektrolyte werden folgende Gesetze formulirt:

1. Die Aenderung der Rotation mit der Concentration geht Hand in Hand mit derjenigen durch die Temperatur, und zwar wirken Verdünnung und Erwärmung in derselben Richtung, wie im Allgemeinen beide auf die Dissociation einen ähnlichen Einfluſs haben.

2. Die Aenderung der Rotation mit der Concentration geht Hand in Hand mit derjenigen durch das Lösungsmittel, und zwar zeigen die Drehungen in anderen Lösungsmitteln Werthe, die sich den in concentrirter wässeriger Lösung ermittelten anschliefsen.

Digitized by Google

3. Die Aenderung, welche die Rotation durch Verdünnung erleidet, geht in der Richtung der Zahlen für das (saure) Salz und scheint dort ihren Grenzwerth zu finden.

4. Die Säuren, welche keine Aenderung der Rotation durch Verdünnung erleiden, sind auch diejenigen, welche etwa eben so stark drehen, wie ihre (sauren) Salze.

5. Die starke Aenderung der Rotation mit der Verdünnung zeigt sich speciell bei den Oxysäuren.

Die Ringbindung, besonders die Lactonbildung, wirkt meistens enorm steigernd auf die Drehungsgröfse; die Multirotation läfst sich auf ähnliche Ursachen zurückführen, da man bei Beginn der Auflösung die Anwesenheit eines Lactonringes annehmen kann, der später langsam hydrolytisch gespalten wird. Analoge Einflüsse zeigen sich bei sonstigen Anhydridbildungen, beim Brechweinstein und bei der steigenden Wirkung der Borsäure auf die Rotation der mehratomigen Alkohole.

Die Drehung von Nicht-Elektrolyten ist durch die Auffassung von Guye und Crum Brown charakterisirt. Ersterer bestimmt auf Grund der Configuration des ganzen Moleküls den Asymmetriegrad numerisch, und zwar durch Verschiebung des Schwerpunktes in Bezug auf die sechs Symmetrieebenen des regulären Tetraëders; dadurch entsteht das Asymmetrieproduct:

$$P = (g_1-g_2)(g_1-g_3)(g_1-g_4)(g_2-g_3)(g_2-g_4)(g_3-g_4),$$

worin $g_1 \ldots . g_4$ die betreffenden Gruppengewichte bedeuten. Gleich schwere Gruppen in isomeren Verbindungen entsprechen jedoch keiner gleich grossen Drehung. Von bemerkenswerthem Einflufs auf die Rotation ist der *Typus*. Beispiele sind die mehrwerthigen Alkohole, die Lactone der Zuckergruppe, die Santoninderivate u. s. w.

Den Schlufs des Buches bildet die Stereochemie der Stickstoffverbindungen, von der für die optische Isomerie nur die Versuche Le Bel's in Betracht kommen, welche eine Spaltung und Activirung des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids bewirkt haben sollen.

Die physikalisch-chemischen Tabellen, herausgegeben von H. Landolt und R. Börnstein, sind in *zweiter*, stark vermehrter Auflage[1]) erschienen und enthalten auf Tab. 172 bis 178 in übersichtlicher Anordnung das bisher gefundene Zahlenmaterial für die optische Drehung.

[1]) Verlag von Julius Springer, Berlin 1894.

Digitized by Google

Allgemeines.

In einem Vortrage, gehalten vor „The North of England Institute of Technical Brewing, Manchester" giebt P. Frankland[1]) einen historischen Ueberblick über die Bedeutung des Polariskops in Beziehung zur chemischen Constitution, und erörtert die Resultate Pasteur's, Le Bel-van't Hoff's und E. Fischer's. Zum Schluſs wird an den eigenen Arbeiten des Vortragenden dargethan, daſs die Hypothesen von Guye und Crum Brown über die Beziehung des Gewichts der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen zur Gröſse der specifischen Drehung den beobachteten Thatsachen am Diacetylglycerinsäuremethyläther widersprechen; in letzterem sind z. B. die Gruppen $CH_3.CO.O$ und $CH_3.O.CO$ von gleichem Gewicht, trotzdem ist die Drehung nicht gleich Null und auch der Sinn derselben nicht verschieden von dem der anderen Glieder derselben Reihe.

Die optische Isomerie in Körpern mit geschlossener Kette tritt nach L. Bouveault[2]) dann auf, wenn dieselben keine Symmetrieebene besitzen, und zwar in der Art, daſs sie mit ihren Spiegelbildern nicht zur Deckung gebracht werden können. Diese Art der Annahme läſst nicht die Existenz von Körpern zu, welche mehrere verschiedene Drehungen besitzen, wie sich dies aus einer Formel mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen ergeben würde. Diese Vorstellungen werden auf den Fall der Campersäure angewandt, welche in vier verschiedenen stereoisomeren Formen existiren kann, von denen jede zwei active Formen von entgegengesetztem Vorzeichen und eine racemische Verbindung aufweist.

H. Landolt[3]) macht darauf aufmerksam, daſs in manchen deutschen Abhandlungen versäumt wird, das specifische Drehungsvermögen nach der von Biot eingeführten Bezeichnungsweise anzugeben und, daſs es nothwendig ist, um Irrthümer zu vermeiden, entweder nur die beobachtete Drehung oder die berechnete „specifische Drehung" durch den Ausdruck $[\alpha]_D$ anzuführen.

Derselbe[4]) giebt eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hülfe von Strahlenfiltern an, welche aus

[1]) Chem. News 69, 1—3, 18—19, 28—29, 40—41. — [2]) Bull. soc. chim. 11, 144—147, cf. 356—359 und 436—439. — [3]) Ber. 27, 1362—1364. — [4]) Daselbst, S. 3872—3887.

Digitized by Google

passend gewählten Mischungen organischer Farbstofflösungen und anorganischen Substanzen bestehen. Es werden für Roth, Gelb, Grün, Hellblau und Dunkelblau die an Quarzplatten, an Rohrzucker und an Santonin gemachten, vergleichenden Beobachtungen angeführt.

Optisch active Substanzen krystallisiren nicht in der sphenoidischen Tetartoëdrie des tetragonalen Systems, da diese Abtheilung eine Ebene und Axe der zusammengesetzten Symmetrie besitzt. F. Becke[1]).

G. Wyrouboff[2]) polemisirt in einer ausgedehnten Abhandlung: „Untersuchungen über die Natur der Erscheinung der molekularen Drehung der Polarisationsebene" gegen die Theoreme der Stereochemie, besonders gegen die Ansichten von Le Bel und van't Hoff, da einerseits häufig der Zusammenhang zwischen Drehung und Krystallform fehlt, andererseits „das Tetraëder" ein ungenügender Ausdruck für die Werthigkeiten des Kohlenstoffs ist, weil es an sich schon kein Centrum der Symmetrie besitzt. Die Drehung activer Substanzen kann nur durch das Fortbestehen krystallinischer Partikel erklärt werden; dieselben bilden das letzte Glied physikalischer Theilbarkeit, das durch Schmelzen, Verdampfen oder Lösen erreicht wird, sie bestehen aus mindestens acht chemischen Molekülen, deren Gruppirung die Form der Partikeln bedingt. Durch die Annahme, dafs diese Partikel weder durch Schmelzen, Auflösen oder Verdampfen zerstört werden, wendet der Autor sich ebenfalls gegen die Ionentheorie und versucht seine gewagten Hypothesen durch die Beobachtung zu stützen, dafs das rothe und gelbe Quecksilberjodid in Lösung und Dampfform ihre Farbe behalten. Zur experimentellen Prüfung dieser Behauptungen wird die Frage untersucht, welche Beziehung zwischen dem molekularen Drehungsvermögen zweier Körper bestehe, die im krystallisirten Zustande isomorphe, optische Ellipsoide besitzen. Die untersuchten activen Substanzen werden in vier Gruppen getheilt: 1) optisch und geometrisch isomorphe Substanzen, die mit dem Lösungsmittel keine oder gleiche Verbindungen eingehen und deren Lösungen demnach immer vergleichbar sind. Hierzu gehören die Verbindungen des Chinidins mit 1 Mol. Aethylalkohol und Methylalkohol, das neutrale Bromhydrat des Cinchonins als Hydrat, $[\alpha]_D = + 149{,}2^0$, als Alkohol $= + 148{,}7^0$, ferner drei isomorphe, rhombisch krystallisirende Molekülverbindungen des neutralen Brom-

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. 22, 165. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 5—90.

Digitized by Google

hydrats des Cinchonidins von verschiedenem Rotationsvermögen, und schliefslich die Hexahydrate und Pentahydrate des Sulfats und Seleniats von Strychnin. Gleiche Mengen des Hexahydrats drehen, wiewohl sie weniger Strychnin enthalten, stärker als das Pentahydrat: $[\alpha]_D$ für das Sulfat ist 27° 4′, für das Seleniat 26° 9′, ein Ergebnifs, das gegen die Guye'sche Regel spricht. Sulfat und Seleniat des Cinchonins sind als Alkoholate geometrisch und optisch isomorph ($[\alpha]_D = +185$ bezw. 183,5°). — Die zweite Gruppe bilden geometrisch isomorphe Substanzen, die sich durch die Gröfse oder Orientirung der optischen Constanten wesentlich unterscheiden und deren Lösungen vollkommen vergleichbar sind. Hier wurden untersucht das saure Sulfat und Seleniat des Chinins, das neutrale Chlorhydrat und Bromhydrat von Cinchonin, die neutralen Chlor-, Brom- und Jodhydrate des Cinchonidins und das saure Sulfat und Seleniat des Cinchonidins, ($[\alpha]_D = -112{,}2$ bezw. $= -104{,}4°$). — Zur dritten Gruppe gehören Substanzen, die geometrisch und optisch vollständig isomorph sind, deren Lösungen sich aber nicht vergleichen lassen, weil sich aus der einen nebenher Verbindungen ausscheiden, die sich in der anderen nicht bilden. Hier werden die Molekülverbindungen des Chinidins besprochen, welche eine stärkere Drehung besitzen als die freie Base, das Chlorhydrat des Cinchonins, ferner das neutrale Sulfat und Seleniat des Cinchonins, welche mit 1 Mol. Alkohol *Alkoholate* bilden, die geometrisch und optisch den *Hydraten* vollständig isomorph sind, und deren Drehungsvermögen unter einander gleich, aber von dem der Hydrate verschieden ist $= +182{,}5$ bis $+185°$ gegen $+164{,}5$ bis $+167°$. — Die vierte Gruppe bilden Körper, die bei analoger chemischer Zusammensetzung verschieden krystallisiren und verschiedene Drehungsvermögen besitzen, z. B. das Brom- und Jodhydrat des Cinchonins mit je 1 Mol. Wasser; ersteres ist rhombisch und hat $[\alpha]_D$ in wässeriger Lösung $= +149{,}2°$, letzteres ist monoklin und hat $[\alpha]_D = +132{,}2°$. Das Chinidin krystallisirt mit 1 Mol. Aceton und zeigt $[\alpha]_D$ in Acetonlösung $= +173{,}7°$, unterscheidet sich also von den Molekülverbindungen mit Alkohol, Aether und Benzol. Schliefslich wird das Verhalten des Cinchonidins gegen Aethylalkohol, Methylalkohol und Chloroform besprochen, sowie das Verhalten des neutralen Jodhydrates des Cinchonidins. — Aus diesem Beobachtungsmateriale wird der Schlufs gezogen, dafs das Drehungsvermögen eines Körpers in seinen Lösungen eine constante Gröfse, vorausgesetzt, dafs der Körper in der Lösung seine Natur nicht ver-

Digitized by Google

ändert. Bei Körpern, die Verbindungen mit dem Lösungsmittel bilden, tritt nur dann eine Aenderung der Drehung ein, wenn mehrere derartige Verbindungen existiren. Ferner ist das Drehungsvermögen zweier Substanzen nur dann gleich, wenn dieselben nicht nur geometrisch, sondern auch optisch übereinstimmen. Die in Lösung vorhandenen Partikeln sind von gleicher Ordnung wie diejenigen, die den Krystall zusammensetzen. Krystalltheilchen bestehen also als solche in Lösung fort und daher müssen vollkommen isomorphe Stoffe in Lösungen die gleiche specifische Drehung zeigen. Drehungsvermögen an festen Krystallen wurde nur am Strychninsulfat, welches an sich stärker als in Lösung dreht, und am Apocinchoninsuccinat (Pseudohexagonal; Drehungsvermögen 3 bis 4°) beobachtet. Diese Thatsache zwingt den Autor auf Grund seiner Anschauung, dafs das Drehungsvermögen der Krystalle durch eine Verwachsung nach einer drei- oder vierzahligen Pseudosymmetrieaxe zu Stande kommt, zu dem Schlufs[1]), dafs die gelösten Körper gröfsere Complexe bilden, als die Bausteine des Krystalls!

Die Veränderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur kann Le Bel[2]) weder nach Colson auf das chemische Gleichgewicht, d. h. auf Reactionen zwischen Substanz und Verunreinigungen, noch auf Polymerisation zurückführen. Es mufs daher in dem Molekül selbst eine Umwandlung erfolgen, darin bestehend, dafs die in der Wärme freien einwerthigen Bindungen in der Kälte unbeweglich werden. Diese Hypothese von Wislicenus läfst auch die am Isobutylamyläther beobachtete Thatsache voraussehen, dafs nämlich das Rotationsvermögen gegen 100° constant wird: sobald die vollkommene Beweglichkeit erreicht ist, hören auch die Veränderungen auf. Die Anwendung der Theorie bezieht sich auf das Methyllactat; die Grenze für das Maximum des Aethyltartrats liegt über 100°. — Schliefslich will Le Bel im Guye'schen Gesetz die Masse durch die atomistische Brechung $\frac{n^2 - 1}{n^2 - r} \cdot \frac{M}{d}$ ersetzen. Dadurch würde die Circularpolarisation auf dieselbe Stufe gesetzt wie die Brechung.

J. Kanonnikoff[3]). Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode der specifischen Drehung

---

[1]) Vergl. dem gegenüber die kurze Kritik Ostwald's in den Referaten der Zeitschr. physik. Chemie 13, 759. — [2]) Compt. rend. 119, 22—228. — [3]) J. pr. Chem. 49, 137—184.

Digitized by Google

optisch activer Stoffe. — Ist φ der Winkel der Maximalablenkung der Lösung einer optisch activen Substanz, φ_1 der minimale Brechungswinkel derselben Substanz in geringerer Concentration, ferner α der specifische Drehungswinkel derselben und α_1 der Drehungswinkel bei der zweiten Concentration, so ergiebt sich die Beziehung $\frac{\alpha - \alpha_1}{\varphi - \varphi_1} = const = A$. Die Gröfsen A und die daraus durch Integration zu berechnende B hängen weder von der Concentration, noch vom specifischen Gewicht der Lösung ab; das Verhältnifs zwischen A und B bleibt constant und hängt nur von der Natur des Lösungsmittels ab, während der aufgelöste optisch active Stoff darauf gar keinen Einfluſs ausübt; in Folge dessen ist $\frac{B}{A} = C$, wobei C eine neue physikalische Constante für die Lösungsmittel vorstellt; diese Gröfse C ist abhängig von der Constitution der Stoffe und kann zur Erforschung der letzteren dienen. — Da schliefslich das specifische Drehungsvermögen in einem bestimmten Verhältnifs zu der Constante B steht, nämlich $[\alpha]_D = \frac{B}{4{,}2}$ und ebenso die Constante A (z. B. $[\alpha]_D = 5{,}6 . A$), so ergiebt sich für die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens ein neues Verfahren, welches darin besteht, daſs für den gegebenen optisch activen Stoff seine Constanten A und B in irgend einem indifferenten Lösungsmittel bestimmt werden.

G. Moreau[1]). Ueber Circular- und magnetische Polarisation. — Discussion der bisherigen Theorie auf Grund mathematischer Ueberlegungen.

In der Thatsache, daſs enantiomorphe Körper stets die gleiche Löslichkeit besitzen und daher auch in Verbindung mit *inactiven* Stoffen nicht durch Krystallisation oder partielle Fällung getrennt werden können, liegt nach A. Ladenburg[2]) eine allgemeine Methode vor, um Gemenge enantiomorpher Körper von racemischen Verbindungen zu unterscheiden. „Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschufs der *einen* drehenden Modification enthalten muſs, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, so liegt stets eine Verbindung vor."

[1]) Ann. chim. phys. [7] 1, 289—346. — [2]) Ber. 27, 3065—3066; vergl. dem gegenüber die Bedenken E. Fischer's gegen die Bezeichnung *r*-Coniin für Ladenburg's racemisches Coniin; Ber. 27, 1525 und 3224.

Digitized by Google

Die specifische Drehung des reinen, aus dem mehrfach umkrystallisirten Bitartrat regenerirten, synthetischen *d*-Coniins ist nunmehr $[\alpha]_D = 18{,}3^0$. Die früher gefundenen Zahlen werden nur durch die Anwesenheit von Isoconiin erklärlich.

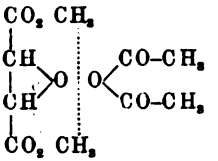
A. Aignan. Ueber das specifische Drehungsvermögen gelöster Körper[1]). — Im ersten Capitel wird das Biot'sche Gesetz, dafs die specifische Drehung unabhängig ist von der Natur des Lösungsmittels, sowie von der Concentration, einer rechnerischen Prüfung unterworfen und bestätigt. Im zweiten Capitel werden die bereits früher[2]) mitgetheilten experimentellen Daten über das Drehungsvermögen des Terpentinöls zusammengefafst und zwecks einer Discussion mit den Landolt'schen Erfahrungen über die Lösungen dieses Körpers verglichen. Drittes Capitel. Variation des Ausdrucks: $[\omega] = \frac{M \cdot \omega}{P \cdot l \cdot \delta}$ in Lösungen, in welchen ein optisch activer Körper sich mit einem inactiven combiniren kann. Viertes Capitel: Discussion der Erfahrungen von Biot und Gernez: „Das Gewicht eines activen, durch Lösung dissociirten Körpers ist gleich dem Product aus dem Gewicht des Lösungsmittels und der Concentration ε der Lösung." Fünftes Capitel: Bemerkungen über die Dissociation durch Auflösung.

Bezüglich des Rotationsvermögens gelöster Körper kommt P. Freundler[3]) zu dem Schlufs, dafs, falls die Lösung eines activen Körpers keine kryoskopischen Anomalien aufweist, das Lösungsmittel das Drehungsvermögen des betreffenden Körpers nicht beeinflufst; eine Aenderung in demselben tritt jedesmal dann ein, wenn sich kryoskopische Anomalien vorfinden. Dies erweist sich besonders in der Reihe der eingehend studirten Weinsäureester; nichtsdestoweniger findet man nach dem Eindampfen einer Lösung, welche kryoskopische und optische Anomalien zeigt, die Substanz unverändert wieder vor. Diese Beobachtung führt für den Fall, dafs ein zu geringes Molekulargewicht gefunden wurde, zu dem Schlufs, dafs hier ein der Dissociation analoges Phänomen vorliegt; z. B. kann man sich vorstellen, dafs ein vierfach substituirter Weinsäureester gelöst in das Anhydrid einer Säure und ein Derivat des Aethylenoxyds dissociirt[4]):

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 1, 433—463. — [2]) Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux 1893. — [3]) Bull. soc. chim. 11, 477—480. — [4]) Vergl. dem gegenüber die Kritik Ostwald's, Zeitschr. physik. Chemie 13, 384.

Digitized by Google



Wenn ferner ein Lösungsmittel das Rotationsvermögen eines activen Körpers nicht beeinflufst, so ist $[\alpha]_D$ unabhängig von der Concentration, ebenso wie die kryoskopischen Zahlen; verändert hingegen das Lösungsmittel das Drehungsvermögen, so variirt $[\alpha]_D$ mit der Concentration. — Je gröfser die Concentration in der Reihe der Weinsäureester ist, um so mehr nähert sich die gefundene Zahl dem Rotationsvermögen des reinen Esters.

Die Dissociationstheorie fordert, dafs bei genügender Verdünnung Salze, die ein optisch activ es Ion enthalten, in äquivalenten Lösungen das gleiche Drehungsvermögen zeigen. Dies bestätigt sich für die Salze des Nicotins: die brom- und chlorwasserstoffsauren, salpetersauren, schwefelsauren, essigsauren und propionsauren Salze zeigen bei genügender Verdünnung wenig von einander abweichende optische Werthe. G. Carrara[1]).

Untersuchungen über die elektrolytische Dissociation in Bezug auf das Rotationsvermögen haben Resultate ergeben, die mit der Theorie im Einklang stehen. Das Rotationsvermögen der beobachteten Substanzen, wie Amylschwefelsäure und deren Salze, sowie der Isoamylaminsalze, multiplicirt mit dem aus den kryoskopischen Bestimmungen sich ergebenden Molekulargewicht gab nahezu eine Constante. G. Carrara und G. Gennari[2]).

Das optische Verhalten der α-Bromcamphersulfosäure bestätigt die Forderung der elektrolytischen Dissociationstheorie, dafs bei genügender Verdünnung das Molekulardrehungsvermögen der Säuren mit dem der Salze identisch ist, da es nur von dem activen Anion herrührt. Die Untersuchung der Drehung derselben Säure in wasserhaltigem Aceton ergab ganz andere Werthe, die dem geringen Betrag der elektrolytischen Dissociation in diesem Lösungsmittel zugeschrieben werden. Die optische Prüfung von Salzen genannter Säure mit activen Basen (Morphin, Conchinin) ergiebt ebenfalls im Einklang mit der Dissociationstheorie, dafs ihre Molekularrotation die Summe derjenigen des Kations und Anions ist. P. Walden[3]).

---

[1]) Il nuovo Cim. 35, 51—55. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 484—491 u. Accad. dei Lincei Roma [5] 3, II, 325—330. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 196—208.

Digitized by Google

Die *Stellungsisomerie* zeigt einen verschiedenen Einfluſs auf das Drehungsvermögen optisch activer Körper:

Phenylcarbaminsaures Amyl . . . . . $[\alpha]_D = +4{,}19°$, $[M]_D = +8{,}67°$
o-Tolylcarbaminsaures Amyl . . . . . $[\alpha]_D = +2{,}66°$, $[M]_D = +5{,}88°$
m-Tolylcarbaminsaures Amyl . . . . . $[\alpha]_D = +3{,}85°$, $[M]_D = +8{,}51°$
p-Tolylcarbaminsaures Amyl . . . . . $[\alpha]_D = +4{,}47°$, $[M]_D = +9{,}88°$.

Bei den Tolylcarbaminsäureestern des activen Amylalkohols steigt also das Drehungsvermögen von der Orthoverbindung über *m*- zur Paraverbindung auf:

Phenylcarbaminsaures Methyl . . . $[\alpha]_D = -77{,}21°$, $[M]_D = -212{,}33°$
o-Tolylcarbaminsaures Methyl . . . $[\alpha]_D = -65{,}88°$, $[M]_D = -190{,}39°$
m-Tolylcarbaminsaures Methyl . . . $[\alpha]_D = -71{,}48°$, $[M]_D = -206{,}44°$
p-Tolylcarbaminsaures Methyl . . . $[\alpha]_D = -72{,}30°$, $[M]_D = -208{,}94°$.

Derivate des *r*-Carvoxims, $[\alpha]_D = +39{,}62°$.

Carbanilido-*r*-Carvoxim . . . . . $[\alpha]_D = +31{,}67°$, $[M]_D = +89{,}94°$
Carbo-*o*-Toluido-*r*-Carvoxim . . . $[\alpha]_D = +27{,}40°$, $[M]_D = +81{,}65°$
Carbo-*m*-Toluido-*r*-Carvoxim . . . $[\alpha]_D = +29{,}79°$, $[M]_D = +88{,}77°$
Carbo-*p*-Toluido-*r*-Carvoxim . . . $[\alpha]_D = +30{,}75°$, $[M]_D = +91{,}64°$.

Auch in diesen Reihen steigt das Drehungsvermögen zur Parastellung auf; das Drehungsvermögen der Metaverbindung liegt stets näher zur Paraverbindung als zur Orthoverbindung. Der Eintritt von Methyl in den Benzolkern der Phenylcarbaminsäureester bewirkt eine Erniedrigung des Drehungsvermögens, wenn er in der Ortho- oder der Metastellung erfolgt, namentlich aber in ersterer.

Regelmäſsigkeiten anderer Art ergeben sich aus den Beobachtungen über das optische Verhalten der substituirten *Benzoyl-r-Carvoxime*, wie aus folgenden Daten erhellt:

Name der Verbindung	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Benzoyl-*r*-Carvoxim	+26,64	+ 71,66
o-Toluyl-*r*-Carvoxim	+27,08	+ 76,64
m-Toluyl-*r*-Carvoxim	+26,86	+ 76,01
p-Toluyl-*r*-Carvoxim	+23,44	+ 66,34
Phenacetyl-*r*-Carvoxim	+40,63	+114,98
o-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim	+25,96	+ 90,34
m-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim	+18,24	+ 63,48
p-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim	+14,90	+ 51,85
o-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim	± 0,0	± 0,0
m-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim	+20,68	+ 64,94
p-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim	+17,33	+ 54,42

Digitized by Google

Bei den Toluylcarvoximen drehen *o*- und *m*- fast gleich und stärker als *p*-; bei den Bromderivaten steht *o*- am höchsten, *p*- am niedrigsten. Das merkwürdigste Verhalten zeigen die *Nitro*[1])derivate, da die Orthostellung bis zur Inactivität deprimirt, die Metaverbindung hingegen das gröfste Drehungsvermögen zeigt. Interessant ist auch der Vergleich des Phenacetylcarvoxims mit den ihm isomeren Toluylcarvoximen und mit dem Carbanilidocarvoxim: die Verlängerung der Kette ruft eine Verstärkung des Drehungsvermögens hervor. H. Goldschmidt und S. Freund[2]).

Specielle Fälle.

Derivate einwerthiger Alkohole.

Amylderivate.

Bei Prüfung der Ester des activen Amylalkohols, angefangen vom Ameisensäureester bis hinauf zum Palmitin- und Stearinsäureester, ergiebt sich, dafs das optische Maximum bei dem Propionat liegt, welches dann wieder sinkt, ohne jedoch negativ zu werden. Diese Thatsache läfst sich aus der Formel des Asymmetrieproductes voraussehen, wenn auch das berechnete Maximum schon beim Acetat liegt. — Die optischen Constanten und die berechneten Asymmetrieproducte sind die folgenden:

Ester	Siedepunkte	$[\alpha]_D$	Asymmetrie-Product	Empirische Formeln
Formiat	120—122	+ 2,01	332	$C_6H_{12}O_2$
Acetat	138—139	+ 2,53	374	$C_7H_{14}O_2$
Propionat	156—158	+ 2,77	373	$C_8H_{16}O_2$
Butyrat	173—176	+ 2,69	351	$C_9H_{18}O_2$
Valerat	195—197	+ 2,52	321	$C_{10}H_{20}O_2$
Capronat	212—214	+ 2,40	289	$C_{11}H_{22}O_2$
Heptylat	232—235	+ 2,21	258	$C_{12}H_{24}O_2$
Caprylat	250—253	+ 2,10	229	$C_{13}H_{26}O_2$
Nonylat	262—265	+ 1,95	204	$C_{14}H_{28}O_2$
Laurat	305—308	+ 1,56	144	$C_{17}H_{34}O_2$

[1]) Dies Verhalten steht im Einklang mit den Beobachtungen über den Einfluſs der Nitrogruppe auf Verkettungen und Ringschliefsungen; auch hier ist *m*- besser als *p*-, während *o*- starke Depression hervorruft. Vergl. Bischoff, Ber. 30, 2772 und Wedekind und Stauwe, Ber. 31, 1452. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 394—408.

Digitized by Google

Ester	Schmelzpunkte	$[\alpha]_D$	Asymmetrie-Product	Empirische Formeln
Palmitat	9,5	+ 1,45	93,5	$C_{31}H_{62}O_2$
Stearat	20—21	+ 1,27	76,7	$C_{33}H_{66}O_2$

Ph. A. Guye und L. Chavanne[1]).

Durch Erhöhung der Temperatur wird das Drehungsvermögen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit activen Amylradicalen wenig verändert; es zeigt sich lediglich eine geringe Tendenz zur Abnahme. Die direct beobachteten Daten dienen zur Berechnung des Drehungsvermögens in der Kälte und in der Wärme:

	Beobachtet $[\alpha]_D$	Corrigirt $[\alpha]_D$	Temperatur	Beobachtet $[\alpha]_D$	Corrigirt $[\alpha]_D$	Temperatur
Aethylamyl . .	+ 5,22	+ 6,33 bis 6,43	17°	+ 5,03	+ 6,09	60°
Propylamyl .	+ 6,28	+ 6,44	16°	+ 6,09	+ 6,25	54°
Isobutylamyl .	+ 5,64	+ 5,88	20°	+ 5,43	+ 5,66	51°
Diamyl I[2]) . .	+ 11,95	+ 5,88	17°	—	—	—
Diamyl II[2]) . .	+ 12,08	+ 5,88	21°	+ 12,06	—	78°

Ida Welt[3]).

Active Amylessigsäure, Siedep. 221°, $[\alpha]_D = + 8{,}44°$ bei 20° und 7,64° bei 54°, wird aus Amylacetessigsäureäthylester gewonnen, welcher $[\alpha]_D = + 7{,}71°$ bei 22° hat. — Durch Verseifung dieses Esters mit Kali erhält man Methylhexylketin: $[\alpha]_D = 5{,}06°$ bei 21° und + 4,44° bei 57°, ferner Methylhexylcarbinol, $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . C_5H_{11}$, durch Einwirkung von Natrium auf die vorige Verbindung: Siedep. 164 bis 174°, $[\alpha]_D = + 4{,}69°$ bei 24°.

Methylester der Amylessigsäure: Siedep. 158 bis 164°, $[\alpha]_D = + 6{,}71°$ bei 25°
Aethylester „ „ „ 173 „ 179°, $[\alpha]_D = + 6{,}66°$ „ 21°
$= + 5{,}87°$ „ 72°.

Ida Welt[4]).

Das Rotationsvermögen der isomeren Ester der Amylreihe gestaltet sich so, dafs das normale Butylvalerat ($[\alpha]_D = + 9{,}52°$) stärker dreht, als das Isobutylvalerat ($[\alpha]_D = + 9{,}17°$). Da sich nun das Rotationsvermögen der Valeriansäureester in dem Mafse

[1]) Compt. rend. 119, 906—909. — [2]) Nach verschiedenen Methoden dargestellt. — [3]) Compt. rend. 119, 743—747. — [4]) Daselbst 119, 855—858.

Digitized by Google

vermindert, als die Alkoholradicale gröfser werden, so darf gefolgert werden, dafs das Isobutylradical gröfser ist als das normale.

Normales Amylbutyrat	$[\alpha]_D = +2{,}76°$,	Siedep. 173 bis 176°
Amylisobutyrat	$[\alpha]_D = +3{,}05°$,	„ 168 „ 171°.

Demnach liegen bei den isomeren Propylgruppen die Verhältnisse umgekehrt: das „Moment„ des Normal-Propyls ist gröfser als das Isopropyl. Ph. A. Guye[1]).

Studien über das Rotationsvermögen des Pyruvinsäure- und Milchsäureamylesters haben ergeben, dafs Substitution der CH(OH)-Gruppe durch die CO-Gruppe Veränderungen im Drehungsvermögen hervorruft, die nicht im Einklang mit den Guye'schen Theorien stehen.

Pyruvinsäureamylester: Siedep. 85 bis 86° bei 16 mm

$[\alpha]_D$ des flüssigen Esters bei 15°	=	3° 25′
$[\alpha]_D$ in 8 proc. Eisessiglösung	=	3° 26′
$[\alpha]_D$ „ 15 „ „	=	3° 26′
$[\alpha]_D$ „ 15 „ Essigätherlösung	=	3° 12′
$[\alpha]_D$ „ 22 „ „	=	3° 21′

Milchsäureamylester: Siedep. 92° bei 11 mm, 195° bei gewöhnlichem Druck: $[\alpha]_D = 2° 50'$. L. Simon[2]).

Um den häufig beobachteten Wechsel des optischen Vorzeichens nicht nur auf die innere Bewegung der Moleküle zu beziehen, sondern auf bekannte physikalische Ursachen, wird vollständig entwässertes *Amylacetat* einerseits für sich polarimetrisch untersucht, andererseits mit 1 Proc. Essigsäureanhydrid gemischt:

	−4°	+16°	60°	78°	100°
Drehung der reinen Substanz . . .	0° 53′	1° 2′	1° 20′	1° 24′	1° 20′
„ des Gemisches	1° 6′	1° 4′	—	1° 8′	—

Der Ester enthält Spuren von Säure, Alkohol und Wasser und für jene Temperatur besteht ein bestimmter Gleichgewichtszustand, dem ein bestimmter Werth des Drehungsvermögens entspricht. A. Colson[3]).

Isobuttersäureamylester zeigt bei verschiedenen Temperaturen folgende Unterschiede im Drehungsvermögen:

65°	15°	− 42°
$[\alpha]_D = +1° 28'$	$+1° 13'$	$+34'$.

[1]) Bull. soc. chim. 11, 1110—1112. — [2]) Daselbst, S. 760—767. — [3]) Compt. rend. 119, 65—68.

Digitized by Google

Aethyltartrat wird bei einer Schichtlänge von 5 cm durch Temperaturwechsel folgendermafsen beeinflufst:

	19°	— 23°
$[\alpha]_D =$	+ 4° 16′	+ 32′.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch mit der Guyeschen Theorie über die Beweglichkeit der monovalenten Bindungen. Verbindungen, bei denen das asymmetrische Kohlenstoffatom an zwei Radicale ähnlicher Constitution gebunden ist, zeigen fast gar keine Aenderungen des Drehungsvermögens mit wachsender Temperatur, gleichgültig, ob die Bindungen beweglich sind oder nicht, wie die Valeryltartrate. Die Differenzen bei den Weinsäureestern des Methyl- und Aethylalkohols lassen sich wahrscheinlich auf Aenderungen des Molekulargewichtes der Flüssigkeit mit der Temperatur zurückführen. Beim Amylisobuttersäureester aber, der immer das normale Molekulargewicht besitzt, ist die Aenderung des Drehungsvermögens allein auf die innere Aenderung des Moleküls zurückzuführen. Es müssen die monovalenten Bindungen mit fallender Temperatur unbeweglich werden, indem das Molekül eine Art inneren Gefrierens erfährt. Le Bel[1]).

In Bezug auf die Summirung der optischen Effecte von asymmetrischen Kohlenstoffatomen in demselben activen Molekül werden folgende Hauptsätze aufgestellt: 1. In einem Moleküle, das mehrere asymmetrische C-Atome enthält, wirkt jedes derselben so, als ob der ganze Rest des Moleküls inactiv wäre. 2. Die optischen Effecte von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen addiren sich algebraisch. Zur Prüfung dieser Sätze diente das active Amyloxyd: $\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{>}}\overset{*}{C}H-CH_2-O-CH_2-\overset{*}{C}H<\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{}}$, in welchem jedes der beiden C-Atome eine Wirkung haben müfste gleich einem Amyloxyd, von dem nur ein Radical activ wäre. Um einen diesem optischen Effect angenäherten Werth zu finden, wurde ein halbseitig actives Amyloxyd dargestellt: $\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{>}}\overset{*}{C}H-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH<\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{}}$. Dieser Körper zeigte $[\alpha]_D = + 0{,}27°$ im 0,5 dcm-Rohr. Nach dem Princip der Summirung der Wirkungen mufs also das Amyloxyd mit zwei identischen activen C-Atomen die doppelte Ablenkung zeigen $= 0{,}54°$; das Experiment ergab

[1]) Compt. rend. 118, 916—918.

Digitized by Google

$[\alpha]_D = 0{,}49$ im 0,5 dcm-Rohr, in naher Uebereinstimmung mit dem berechneten Werth. Ph. A. Guye und A. Gautier[1]).

In einer weiteren Mittheilung werden dann die Amylvaleriansäureester hinsichtlich der Summirung der optischen Effecte geprüft:

I. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\overset{+}{C}H\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{+}{C}H<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{+}{C}H<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$

III. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\overset{+}{C}H\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$.

Neu dargestellt wurde Ester II aus activer Valeriansäure und inactivem Isoamylalkohol: $[\alpha]_D = +4{,}26^0$. Vom Ester III ist die Ablenkung $[\alpha]_D = +1{,}08^0$ schon bekannt. Dem früher Dargelegten zu Folge mufs die Summe dieser beiden Zahlen $4{,}26 + 1{,}08 = 5{,}34$ gleich der Drehung des Esters I mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sein. Um den Einfluſs der verschiedenartigen Constitution auf die Activität zu vermeiden, wurden die entsprechenden halbseitig racemisirten Verbindungen angewandt: die so corrigirten Werthe waren $+1{,}22$ (III) $+4{,}4$ (II) $= 5{,}62$ (I). — Gefunden wurde für Ester I $[\alpha]_D = +5{,}32$, also ein dem berechneten sehr naher Werth. Ph. A. Guye und M. Gautier[2])

Cholesterylderivat.

Der Kohlenwasserstoff *Cholesten* (Hydrocholesterylen) — $C_{27}H_{46}$ — aus Cholesterylchlorid durch Natrium und Amylalkohol gewonnen, schmilzt bei 89 bis 90° und zeigt im 1 dcm-Rohr die specifische Drehung $[\alpha]_D = -56^0\,29'$. Für die Derivate sind keine optischen Daten angegeben. J. Mauthner und W. Suida[3]).

Derivate zweiwerthiger Alkohole.

Ricinölsäure.

Da in der nachstehenden Krafft'schen[4]) Formel der Ricinölsäure, $CH_3(CH_2)_5.CHOH.CH{=}CH.(CH_2)_8.COOH$, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist, wurden die Ricinölsäure und ihre Derivate auf ihre optische Activität geprüft:

[1]) Compt. rend. 119, 740—743. — [2]) Daselbst, S. 953—955. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 85—115. — [4]) Ber. 21, 2734.

Digitized by Google

Derivate	$[\alpha]_D$
1. Ricinusöl	activ $\leqq +3°$
2. Oenanthol aus 1. durch Destillat. $CH_3.(CH_2)_5.CHO$	inactiv
3. Undecylensäure, Siedepunkt 174° bei 23 mm Druck, durch weitere Destillation des Rückstandes von 2., $CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH$	$= \pm 0{,}0°$ bis $+0{,}08°$ inactiv
4. Ricinölsäure durch Verseifung von 1.	flüssig $= +6{,}67°$ in Aceton $= +6{,}25$ bis $7{,}5$
5. Sogen. Caprylalkohol aus 4. durch Alkalischmelze	inactiv, wahrscheinlich racemisirt
6. Ricinelaïdinsäure durch Umlagerung von 4. mit NHO_2	in Aceton $= 4{,}8$ bis $5{,}4°$
7. Ricinsäure aus dem Baryumsalz von 4. durch Erhitzen	inactiv
8. Säure aus dem Baryumsalz von 6. durch Erhitzen, Schmelzp. 75°	in Aether-Aceton inactiv
aus ungereinigtem Salz eine Säure v. Schmelzp. 54°	inactiv
9. Ricinölsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 62 bis 63°	in absolutem Alkohol $= +6{,}6°$
10. Ricinelaïdinsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 110° .	in Eisessig $= +6{,}5°$ in absolutem Alkohol $= +7{,}0°$
11. Ricinsäurephenylhydrazid, Schmelzp. 110 bis 110,5°	inactiv
12. Ricinstearolsäure, $C_{17}H_{30}OH.COOH$, Schmelzp. 51°	in Aceton $= +13{,}67°$
13. α-Isotrioxystearinsäure, $C_{17}H_{32}(OH)_3.CO_2H$, Schmelzp. 110 bis 111°	in Eisessig $= -6{,}25$ bis $-6{,}0°$
14. Sulforicinsäure (Acidum sulforicinicum)	inactiv

Auf Grund dieser Beobachtungen werden die Isomerieerscheinungen in der Gruppe des Ricinusöls discutirt und fufsend auf der van't Hoff'schen Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die Anzahl der isomeren Ricinölsäuren vorausgesagt, nämlich zwei rechtsdrehende, zwei linksdrehende und zwei inactive, entsprechend der durch die Doppelbindung hervorgerufenen cis-trans-Isomerie: die *labile* rechtsdrehende Ricinölsäure (Schmelzp. 16 bis 17°) (cis-Form) lagert sich in die *stabile* rechtsdrehende Ricinelaïdinsäure (Schmelzp. 51 bis 52°) (trans-Form) um. Die

Digitized by Google

i-Ricinsäure (Schmelzp. 81 bis 82°) stellt die eine der entsprechenden inactiven Paramodificationen vor, und zwar wahrscheinlich die der labilen Säure correspondirende. — Hieran schliefst sich die Discussion über die Oxydationsproducte dieser Säuren, von denen vier active Trioxystearinsäuren erwartet werden können, nämlich zwei von der Ricinölsäure und zwei von der Ricinelaïdinsäure derivirende. Den Schlufs bildet die Besprechung der durch Wasserabspaltung entstehenden *inactiven* Säuren und der activen Ricinstearolsäure von Goldsobel, welche an Stelle der Doppelbildung eine dreifache Bindung enthält. P. Walden[1]).

Leucin = Amidocapronsäure.

Das bei der Pankreasverdauung entstehende *Leucin* ist optisch activ, es zeigt in wässeriger Lösung schwache Linksdrehung. Eine 3 proc. Lösung drehte im 2 dcm-Rohr im Halbschattenapparat ca. $^1/_2{}^0$ nach links. Dagegen zeigte es in salzsaurer Lösung stärkere Rechtsdrehung: 0,6418 g in 15 ccm 20 proc. Salzsäure gelöst, drehten im 2 dcm-Rohr 1° 50′ nach rechts. R. Cohn[2]).

Derivate dreiwerthiger Alkohole.

Glycerinsäure.

Beobachtungen über den Einfluſs der Temperatur auf die optische Activität der Flüssigkeiten. — Diese bekannte Thatsache wurde systematisch verfolgt durch Untersuchung des Drehungsvermögens der Ester der activen *Glycerinsäure* und Diacetyl*glycerinsäure* in seiner Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0° und 35°. Es zeigte sich eine beträchtliche Vermehrung der Drehung des Methyl- und Aethylesters der Glycerinsäure durch Temperaturerhöhung, und zwar in erhöhtem Maſse bei dem Methylester. — Z. B. wurde für letzteren in einem 198,4 mm-Rohr beobachtet:

$$\begin{aligned} \alpha_D &= -12{,}94 \quad \text{bei } 12{,}6^\circ \\ &= -13{,}77 \quad \text{„ } 21^\circ \\ &= -14{,}66 \quad \text{„ } 33^\circ; \end{aligned}$$

das bedeutet pro 1° einen Zuwachs der Drehung von 0,085°, während für den Aethylester u. a. für dasselbe Temperaturintervall ein Zuwachs von 0,078° beobachtet wurde. — Noch intensiver zeigt sich der Einfluſs der Temperatur bei den Diacetylglycerinsäureestern, z. B.:

[1]) Ber. 27, 3471—3478. — [2]) Daselbst 27, 2731.

Digitized by Google

Diacetylglycerinsäureäthylester	
Temperatur	Beobachtete Drehung
14,9°	— 37,22°
35°	— 39,65°
6,3°	— 36,02°
35,0°	— 39,70°.

Es ergiebt sich somit eine Erhöhung der Drehung von 0,127° pro 1° für den *Aethyl*ester, während der *Octyl*ester nur eine Erhöhung von 0,062° pro 1° aufweist. — Aehnlich sind die Unterschiede der übrigen Ester:

Ester	Zuwachs des Drehungswinkels im 198,4 mm-Rohr pro 1° Temperaturerhöhung	Procentische Zunahme der beobachteten Drehung pro 1° Temperaturerhöhung
Diacetylglycerinsäuremethylester . .	0,155°	0,541
Diacetylglycerinsäureäthylester . .	0,127°	0,339
Diacetylglycerinsäure-norm.-propylester	0,110°	0,253
Diacetylglycerinsäureisopropylester.	0,116°	0,291
Diacetylglycerinsäureisobutylester .	0,086°	0,193
Diacetylglycerinsäure-norm.-heptylester	0,113°	0,325
Diacetylglycerinsäureoctylester . . .	0,062°	0,189
Glycerinsäuremethylester	0,085°	0,692
Glycerinsäureäthylester	0,064°	0,295

Die also beobachteten Daten wurden auf die specifische Drehung $[\alpha]_D$, die molekulare Drehung $[M]_D$ und auf die Molekularablenkung $[\delta]_D$ umgerechnet. Aus diesen ergiebt sich, dafs sowohl bei diesen Estern, als auch bei den von Pictet untersuchten Weinsäureestern die procentische Zunahme der Drehung für eine gewisse Temperatursteigerung am gröfsten ist für den Methyl-, kleiner für den Aethylester und noch kleiner für die Ester der höheren Alkohole. — Da nun früher für die Einführung einer CH_2-Gruppe eine ähnliche Beobachtung gemacht wurde, so folgt daraus, dafs, wo der Grad der Molekulardissymmetrie durch die Temperaturerhöhung am meisten beeinflufst wird, er auch bei einem Ersatz von Wasserstoff durch die Methylgruppe am meisten steigt. P. Frankland und J. MacGregor[1]).

[1]) Chem. Soc. J. 65, 760—761.

Digitized by Google

Ueber das Maximum der Molekularablenkung in der Reihe der Aether der activen *Diacetylglycerinsäure* wurde Folgendes beobachtet. Ebenso wie in der Reihe der Aether der activen Glycerinsäure macht sich bei jedesmaligem Eintritt der Gruppe CH_2 eine Vermehrung der molekularen Ablenkung bemerkbar, bis beim Isobutyläther ein Maximum erreicht wird; bei weiterem Eintritt von CH_2 folgt dann eine Verminderung der Molekularablenkung. Letztere $[\delta]_D$ wird nach der Guye'schen Formel berechnet: $[\delta]_D = \frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$, in welcher α der beobachtete Drehungswinkel, L die Länge des Polarisationsrohres, M das Molekulargewicht und d die Dichte der betreffenden Substanz bedeutet. — Die beobachteten und berechneten Daten sind die folgenden:

Ester der activen Diacetylglycerinsäure.

Radical	Siedepunkt	Dichte	Molek.-Volum.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[\delta]_D$	Asymmetrie-Product
Methyl . . .	242—244 (760 mm)	1,998	170,0	— 12,04	— 24,56	— 80,0	0
Aethyl	247—249 (763,4 mm)	1,1574	188,4	— 16,31	— 35,56	— 108,2	0
Propyl	258 (763,4 mm)	1,1263	206,0	— 19,47	— 45,17	— 129,5	14,4
Isopropyl . .	246—248 (763,4 mm)	1,1193	207,3	— 17,97	— 41,69	— 119,1	17,4
Isobutyl . . .	262—264 (763,4 mm)	1,0990	223,8	— 20,48	— 50,38	— 136,7	41,9
Heptyl	Bei 300° unter gew. Druck 174 (10 mm)	1,0537	273,3	— 16,63	— 47,89	— 113,6	67,4
Octyl	185—186 (11,5 mm)	1,0408	290,2	— 15,87	— 47,92	— 109,3	90,7

Der Unterschied zwischen zwei analogen Gliedern in den Reihen der Ester der Glycerinsäure und der Diacetylglycerinsäure ist constant. Der Methylester der Dipropionylglycerinsäure dreht wenig schwächer links, als der der Diacetylglycerinsäure; der Methylester der Dibenzoylglycerinsäure dreht stark nach rechts. P. Frankland und J. MacGregor[1]).

[1]) Chem. Soc. J. 65, 750—760.

Digitized by Google

Derivate der Zimmtsäure.

Zimmtsäuredichlorid, $C_9H_8O_2Cl_2$. $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$ wird nicht nur mittelst Strychnin (C. Liebermann und H. Finkenbeiner, Ber. 26, 833), sondern auch durch Pilze in die optischen Antipoden zerlegt. Zur Verwendung kam zunächst Aspergillus fomigatus $[\alpha]_D = +1^0$; ferner Hefe, die nach dreiwöchentlicher Einwirkung eine Säure vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +2{,}8$ lieferte. A. Stavenhagen und H. Finkenbeiner[1]).

Später erwies sich bei der Spaltung mittelst Strychnins das Verhältnifs 1 Mol. Base : 1 Mol. Säure am günstigsten. Nach zweimaligem Ansatz $\alpha_D = +66{,}5^0$, ebenso in den Mutterlaugen die linksdrehende Säure vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -65{,}9$.

d-Methylester . . . . . $\alpha_D = +61{,}9^0$
d-Aethylester . . . . . $\alpha_D = +64{,}1^0$.

H. Finkenbeiner[1]).

Zimmtsäuredibromid, $C_9H_8O_2Br_2$. $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOH$ läfst sich nicht durch seine Salze mit einfachen Basen, wie Anilin, Toluidin, Chinolin u. s. w., in die activen Componenten zerlegen, auch nicht durch Einimpfen einer kleinen Menge des Salzes mit der activen Säuremodification. Von den zum Vergleiche herangezogenen Alkaloiden erweist sich das *Cinchonidin* namentlich dem giftigen Strychnin gegenüber zu Spaltungszwecken besonders geeignet; man erhält so das l-Zimmtsäuredibromid vom Maximaldrehungsvermögen $[\alpha]_D = -63{,}6^0$. R. Hirsch[2]).

Das *Allozimmtsäuredibromid*, $C_9H_8O_2Br_2$, läfst sich, ebenso wie das Zimmtsäuredibromid, in die optisch-activen Componenten zerlegen, und zwar mit Hülfe des Cinchonidinsalzes in Benzollösung. Man erhält zuerst linksdrehende Säure, deren specifische Drehung durch wiederholte Ansätze auf $[\alpha]_D = -82{,}2^0$ gesteigert werden kann. Die Isolirung der Rechtssäure ($[\alpha]_D = +7^0$ oder $+10^0$) und ihre Anreicherung ist nicht durchführbar, weil sie bei der langwierigen Aufarbeitung in die Glaser'sche Bromzimmtsäure übergeht. Versuche, d-Zimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = +64^0$) und l-Allozimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = -70^0$) zu racemischen Verbindungen zu vereinigen, verliefen negativ. C. Liebermann[3]).

Phenyldibrombuttersäure, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$. $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.COOH$ läfst sich mit Hülfe des schön krystallisirenden Brucinsalzes in die activen Componenten spalten.

---

[1]) Ber. 27, 889—890. — [2]) Daselbst, S. 883. — [3]) Daselbst, S. 2041—2045.

Digitized by Google

	1 Mol. Base : 1 Mol. Säure	½ Mol. Base : 1 Mol. Säure
d-Phenyldibrombuttersäure:	$[\alpha]_D = +49{,}8°$	$[\alpha]_D = +83{,}8°$
l-Phenyldibrombuttersäure:	$[\alpha]_D = -54{,}1°$	$[\alpha]_D = -19{,}2°$ (Gemisch)

Der höchste Drehungswerth wird durch fractionirte Krystallisation des Brucinsalzes erhalten: $[\alpha]_D = +88{,}3°$ (l-Säure: $[\alpha]_D = -32{,}7°$). Von Interesse ist, dafs das Drehungsvermögen der Phenyl-β-γ-dibrombuttersäure sich beträchtlich über dasjenige der Phenyl-α-β-dibrompropionsäure erhebt:

$C_6H_5.CH.Br.CH.Br.CO_2H$ . . . . . $[\alpha]_D = +67{,}5°$
$C_6H_5.CH.Br.CH.Br.CH_2.CO_2H$ . . . . $[\alpha]_D = +88{,}3°$,

offenbar ein Einfluſs der längeren Seitenkette. L. Meyer jun. und O. Stein[1]).

Derivate und Homologe der Aepfelsäure.

Eine Reihe neuer Beispiele aus dem Bereiche der *Asparaginsäurederivate* beweist, dafs das Rotationsvermögen nicht immer im Einklange mit den Guye'schen Regeln steht; aus den zahlreichen angeführten Fällen seien nur einige herausgegriffen:

	Linksreihe *Drehungsvermögen*		Rechtsreihe *Drehungsvermögen*	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Asparagin	−	−	+	+
Asparaginsäure	+	−	−	−
Asparaginsäuremonoäthylester .	+	−	−	+
Uramidosuccinamid	+	−	−	+

A. Piutti[2]).

Rechtsdrehende *Glutaminsäure*, $C_5H_9NO_4$, zeigt in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = +12{,}5°$, beim Erhitzen mit Baryt auf 160 bis 170° wird inactive Glutaminsäure gebildet. Bei 150 bis 160° geht sie unter Wasserverlust in linksdrehende Pyroglutaminsäure über, die bei 162° schmilzt und $[\alpha]_D = -7{,}21°$ hat. Durch Kochen mit Baryt entsteht aus letzterer gewöhnliche Glutaminsäure, die wieder, für sich auf 180° erhitzt, inactive Pyroglutaminsäure liefert. Links- und rechtsdrehende Pyrosäure lassen sich zu einer inactiven Verbindung vereinigen; erstere giebt ein actives Pyroglutamid; rechtsdrehendes Pyroglutamid hat im wasserfreien Zustande $[\alpha]_D = +41{,}29°$, mit 1 Mol. Krystallwasser $= +36{,}22°$. Durch Kochen mit Baryt entsteht rechtsdrehende Pyroglutaminsäure: $[\alpha]_D = +7°$. Inactive Glutaminsäure zerfällt beim Umkrystallisiren in hemiëdrische Krystalle von entgegen-

[1]) Ber. 27, S. 890—894. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 85—97.

Digitized by Google

gesetztem Vorzeichen, so daſs durch Auslese oder Pilzculturen linksdrehende Glutaminsäure, $[\alpha]_D = -12{,}9^0$, erhalten wird. Die Pyroglutaminsäure ist ein Anhydrid der folgenden Formel: $HOOC-CH.CH_2-CH_2-CO$ (NH). A. Menozzi und G. Appiani[1]).

Homologes des *Asparagins*: $C_5H_{10}N_2O_3$, aus Citraconsäureester mittelst Ammoniak, krystallisirt trimetrisch. Analoge Producte entstehen aus Mesaconsäure- und Itaconsäureester.

A. Körner und A. Menozzi[2]).

Spaltungsversuche beim Typus: $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix}$.

Versuche zur Spaltung ungesättigter Körper in ihre optischen Antipoden hat Le Bel angestellt, indem er von der Anschauung ausging, daſs Verbindungen vom Aethylentypus bei der Substitution durch voluminöse Radicale ihre plane Configuration verlieren, d. h. optische Activität erlangen müſsten. Als Beobachtungsmaterial dienten Allylalkohol und α-Crotonsäure, ohne die gewünschten Resultate zu liefern. Fumar- und Maleïnsäure gaben so schwach drehende Flüssigkeiten, daſs die Versuche nicht über jeden Zweifel erhaben waren, hingegen wurden durch Schimmelpilze aus Mesaconsäure rechtsdrehende und aus Citraconsäure linksdrehende Flüssigkeiten erhalten. Nach erfolgter Einwirkung wurde die die Citraconsäure enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonat übersättigt und das inactive Citraconat mit Baryt gefällt. Die hinterbleibende in Freiheit gesetzte Säure wurde mit Methylalkohol verestert: der Methylester ging zwischen 105 und 140° im Vacuum über, und die letzten Fractionen zeigten das gröſste Drehungsvermögen, nämlich -10^0 im 10 cm-Rohr. Das Product hatte aber nicht die erwartete Zusammensetzung, denn es hatte während des Processes 1 Mol. Wasser addirt unter Bildung eines Esters von der folgenden Zusammensetzung:

$$CH_3OOC-CH(CH_3)-CH(OH)-COOCH_3.$$

Ein solcher gesättigter Körper verdankt aber sein Rotationsvermögen den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die er enthält. Daraus ergiebt sich, daſs die einfachen Derivate des Aethylens die plane Configuration besitzen, die ihnen bisher zuertheilt ist. A. Le Bel[3]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 370—390. — [2]) Accad. dei Lincei Roma [5] 2, II, 368—374. — [3]) Bull. soc. chim. 11, 292—295.

Digitized by Google

Derivate vierwerthiger Alkohole.

Weinsäure.

Thalliumtartrat. Wasserfrei, krystallisirt monosymmetrisch. R. Scharitzer[1]).

Einerseits, um den Einfluſs der organischen Lösungsmittel auf das specifische Drehungsvermögen kennen zu lernen, andererseits, um die Formel des Guye'schen Asymmetrieproductes zu verificiren, hat P. Freundler die vierfach substituirten Ester der Weinsäure systematisch auf ihren optischen Charakter geprüft.

Werthe für $[\alpha]_D$ von flüssigen oder überschmolzenen Estern.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl
Diacetyltartrat	—	+ 5,0	+ 13,4	+ 8,0
Dipropionyltartrat	— 10,7	+ 0,5	+ 5,6	+ 6,9
Dibutyryltartrat	— 15,1	— 0,8	+ 5,2	+ 6,0
Divaleryltartrat	— 16,1	— 2,1	+ 3,3	+ 4,8
Dicaproyltartrat	— 15,9	— 3,1	+ 2,2	—

Werthe für $[\alpha]_D$ in absolut alkoholischer Lösung (5- bis 6proc.).

	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl
Diacetyltartrat	— 15,5	+ 0,3	+ 7,0	+ 8,8
Dipropionyltartrat	— 12,1	+ 1,2	+ 6,3	+ 8,0
Dibutyryltartrat	— 12,6	+ 0,3	+ 6,2	+ 7,2
Divaleryltartrat	— 12,9	— 0,7	+ 3,6	+ 6,0
Dicaproyltartrat	— 12,4	— 1,1	+ 3,6	—

Die experimentellen Resultate werden mit Bezug auf die Guye'sche Formel discutirt, welche sich qualitativ noch in den Fällen bewährt, wo die an den Kohlenstoff gebundenen Massen von ähnlicher Natur sind, und nur Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. P. Freundler[2]).

Als Ergänzung der Freundler'schen Arbeiten über den Einfluſs von Substituenten auf substituirte Weinsäureester hin-

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 566. — [2]) Bull. soc. chim. 11, 305—317.

Digitized by Google

sichtlich ihres Drehungsvermögens seien die optischen Daten der Anfangsglieder dieser Reihe angeführt:

Weinsäuremethylester (Schmp. 48°, Sdp. 280°) $[\alpha]_D$ bei $100^0 = + 5{,}99^0$

zugleich das einzige Beispiel von *Multirotation* in dieser Reihe:

$[\alpha]_D$ in Benzollösung direct nach der Lösung . . . $= - 5{,}1^0$,
$[\alpha]_D$ in Benzollösung nach 24 Stunden . . . . . $= - 4{,}7^0$,
$[\alpha]_D$ in Benzollösung nach 10 Monaten . . . . . $= - 8{,}8^0$,
$[\alpha]_D$ in Chloroformlösung . . . . . $= - 7{,}8^0$.

Das Molekulargewicht des Methylesters wurde in Benzollösung fast $2^1/_2$ mal so grofs als das berechnete gefunden.

Weinsäureäthylester (Siedep. 162° bei 12 mm).
$[\alpha]_D$ bei $20^0 = + 7{,}66^0$
$[\alpha]_D$ „ $100^0 = + 13{,}29^0$

Weinsäurepropylester (Siedep. 178° bei 20 mm).
$[\alpha]_D$ des flüssigen Esters bei $20^0 = + 12{,}44^0$
$[\alpha]_D$ „ „ „ „ $100^0 = - 17{,}11^0$
$[\alpha]_D$ in Benzol . . . . . $= + 20{,}1^0$,
$[\alpha]_D$ in Chloroform . . . . . $= + 6{,}8^0$,
$[\alpha]_D$ in Aethylenbromid . . . $= - 0{,}6^0$,
$[\alpha]_D$ in Alkohol . . . . . $= + 12^0$,
$[\alpha]_D$ in Aceton . . . . . $= + 18{,}5^0$.

Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung zu grofs gefunden.

Weinsäurenormalbutylester (Schmelzp. 22 bis 22,5°, Siedep. 200 bis 208° bei 18 mm). $[\alpha]_D$ des geschmolzenen Esters $= + 10{,}3^0$, in alkoholischer Lösung $= + 11{,}3^0$,

Weinsäureisopropylester (Siedep. 171 bis 172° bei 35 mm).
$[\alpha]_D$ bei $20^0 = + 14{,}88^0$
$[\alpha]_D$ „ $100^0 = + 18{,}82^0$

Weinsäureisobutylester (Schmelzp. 68°, Siedep. 197° bei 23 mm).
$[\alpha]_D$ bei $100^0 = + 19{,}87^0$.

Es folgen noch Angaben über Versuche mit Weinsäureisoamylester und Benzylester. P. Freundler[1]).

In Weiterführung seiner Studien über das optische Verhalten der disubstituirten Weinsäureäther hat P. Freundler Säureradicale der aromatischen Reihe eingeführt. Die zugehörigen Säuren bilden Anhydride, deren Rotationsvermögen erheblich differirt:

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] 3, 433—524.

Digitized by Google

Anhydrid des			
Dibenzoyltartrats	Diphenylacetyltartrats	Diphenylpropionyltartrats	Dicinnamyltartrats
$[\alpha]_D = + 142{,}9$	$[\alpha]_D = + 60{,}8$	$[\alpha]_D = 38{,}3$	$[\alpha]_D = + 208{,}2$

Der Einfluſs der doppelten Bindung im Dicinnamyltartrat ist besonders bemerkenswerth. Das Verhalten der Ester geht aus folgender Uebersicht hervor:

	Dibenzoyltartrat	Diphenyltoluyltartrat	Diphenylacetyltartrat
Methyl	$[\alpha]_D = - 96{,}6$	$[\alpha]_D = - 108{,}9$	$[\alpha]_D = + 19{,}7$
Aethyl	$= - 68{,}4$	$= - 89{,}1$	$= + 20{,}2$
Propyl	—	—	$= + 25{,}2$
Isobutyl	$= - 42{,}9$	—	—

Wenn man im rechtsdrehenden Diacetylweinsäureäthylester das Radical Acetyl durch das schwerere Benzoyl ersetzt, so wird den Guye'schen Regeln zu Folge das optische Vorzeichen umgekehrt; eine noch völlig aufzuklärende Ausnahme bildet das Diphenylacetyltartrat. Den Einfluſs der Lösungsmittel auf diese Ester illustrirt folgende Tabelle:

Diphenylacetyltartrat (Concentration = ca. 5 Proc.)			
des Aethyls fl. $[\alpha]_D = + 15{,}3$		des Propyls fl. $[\alpha]_D = + 25{,}2$	
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff	$[\alpha]_D = + 50{,}1$	Benzol	$[\alpha]_D = + 15{,}7$
Essigsäure	$= + 22{,}1$	Acetylenbromid	$= + 23{,}3$
Aethylenbromid . .	$= + 19{,}3$	Nitrobenzol . .	$= + 14{,}6$
Bromoform	$= + 18{,}4$	Essigsäure . .	$= + 27{,}2$
Chloroform	$= + 17{,}1$		
Aceton	$= + 14{,}6$		
Benzol	$= + 14{,}0$		
Alkohol, absol. . .	$= + 18{,}4$		

In einer weiteren Mittheilung werden die optischen Daten für substituirte Weinsäureester mit *secundären* Radicalen gegeben:

Digitized by Google

Werthe für $[\alpha]_D$ der Flüssigkeiten (fl) oder der absolut alkoholischen Lösungen (Lsg).

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isopropyl	Butyl	Isobutyl
Diacetyltartrat . .	—	—	+ 7,0(Lsg)	+ 5,9(Lsg)	—	+ 17,0 (fl) + 11,8(Lsg)
Dipropionyltartrat	—	—	—	—	—	+ 14,4 (fl) + 10,2(Lsg)
Dibutyryltartrat .	—	—	—	—	—	+ 8,5 (fl) + 8,1(Lsg)
Diisobutyryltartrat	— 13,4 (Lsg)	— 1,5 (fl) + 1,4(Lsg)	+ 2,2 (fl)	—	—	+ 8,4 (fl) + 10,1(Lsg)
Divaleryltartrat .	—	—	—	—	—	+ 7,4 (fl) + 7,7(Lsg)
Diisovaleryltartrat	— 13,9 (fl) — 9,4(Lsg)	— 1,4 (fl) + 0,5(Lsg)	+ 0,7 (fl) + 1,7(Lsg)	—	—	+ 5,7 (fl) + 6,0(Lsg)
Dicaproyltartrat .	—	—	—	—	—	+ 6,0 + 5,5(Lsg)

Der Einfluſs von Propyl ist gröſser, als derjenige des Isopropyls, während Butyl stärker ist als Isobutyl, z. B.:

	Isobutylreihe	Normal-Butylreihe
Diacetyltartrat	+ 17,0	+ 8,0
Dipropionyltartrat	+ 11,4	+ 6,9
Dibutyryltartrat	+ 8,5	+ 6,0
Divaleryltartrat	+ 7,5	+ 4,8
Dicaproyltartrat	+ 6,0	—

	Diisobutyltartrat	Dibutyltartrat
Methyl	— 13,4	— 12,6
Aethyl	— 1,5	— 0,8
Propyl	+ 2,2	+ 5,2
Isobutyl	+ 8,4	+ 8,5

P. Freundler[1]).

[1]) Bull. soc. chim. **11**, 366—374.

Digitized by Google

Diacetbernsteinsäureester, $\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$

läfst sich *nicht* durch Einwirkung von Mikroorganismen in optisch-active Ester spalten, ebenso wenig die aus dem Ester durch alkoholisches Kali darstellbare *Isocarbopyrotritarsäure* mit Hülfe ihres Strychninsalzes. L. Knorr[1]).

Kohlehydratgruppe.

Allgemeines.

W. E. Stone[2]) brachte in seinen „neueren Publicationen über Kohlehydrate" eine Uebersicht der wissenschaftlichen Forschungen auf diesem Gebiete in den letzten Jahren nebst kurzer Inhaltsangabe und Quellennachweis. Das erschöpfend behandelte Material ist nach folgenden Gesichtspunkten geordnet: Constitution, Synthesen, neue Kohlehydrate, Pentosane und Pentosen, Hexosen, Disaccharide, amorphe Kohlehydrate, physiologische und analytische Beobachtungen, Multi- oder Birotation.

Emil Fischer[3]) gab einen zusammenhängenden Ueberblick über die Synthesen in der Zuckergruppe, welche er seit dem Jahre 1891 zum Theil in Gemeinschaft mit seinen Schülern durchgeführt hat. An optischen Isomeren wird die von Fischer entdeckte Methode zur Spaltung racemischer Säuren mit Hülfe der Strychninsalze hervorgehoben: erstes Beispiel, die Spaltung der inactiven Mannonsäure[4]) in ihre optischen Antipoden. Die optischen Isomeren der natürlichen d-Galactose und der entsprechenden Säure wurden aus der Schleimsäure dargestellt, deren Reduction zunächst die racemischen Verbindungen lieferte: i-Galactonsäure wurde durch das Strychninsalz gespalten und aus der *i*-Galactose wurde der linksdrehende Zucker durch partielle Vergährung mit Bierhefe gewonnen. Die optische Activität dieser Körper verschwindet, wenn die symmetrische Structur des Moleküls wieder hergestellt wird, denn sie geben dieselbe inactive Schleimsäure und denselben Dulcit[5]). — Die freien Hexite besitzen ein geringes Drehungsvermögen: durch Zusatz von Borax kann man letzteres erhöhen oder durch Oxydation mit Brom und

---

[1]) Ber. 27, 1151—1167. — [2]) Chem. News 70, 106, 119, 144. — [3]) Ber. 27, 3189—3232. — [4]) Daselbst 23, 379. — [5]) Daselbst 25, 1247.

Digitized by Google

Soda die zugehörigen Zucker polarisiren. Die Stereochemie der Zuckergruppe, die Nomenclatur, die Configuration und der Einfluſs der letzteren auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften und schlieſslich die Bedeutung der stereochemischen Resultate für die Physiologie werden ausführlich besprochen. Besonders scharf wird der Unterschied zwischen wahren racemischen Verbindungen und optisch inactiven mechanischen Gemischen betont und Merkmale zur Erkennung der ersteren angegeben: so ist z. B. Erhöhung des Schmelzpunktes bei inactiven Substanzen im Vergleich zu den activen das Zeichen der Racemie, dazu kommt Wechsel des Krystallwassergehaltes und der Löslichkeit. Die Bildung der optisch *activen* Substanzen im Pflanzenkörper braucht nicht mehr, wie Pasteur vermuthete, auf auſserhalb des Organismus liegende, *asymmetrische Kräfte* zurückgeführt zu werden; die Ursache liegt vielmehr in der *asymmetrischen Molekel* des Chlorophyllkorns, welches den Zucker bereitet. Mit dieser Vorstellung ist der Unterschied zwischen der natürlichen und der künstlichen Synthese gänzlich beseitigt.

Emil Fischer[1]) weist in Gemeinschaft mit Hans Thierfelder darauf hin, daſs von den neun bekannten Aldohexosen zwei, die d-Glucose und die d-Mannose, sehr leicht, die d-Galactose etwas schwerer vergährbar ist; von den Ketosen ist nur die d-Fructose gährfähig. Die Mikroorganismen bevorzugen also nicht nur von zwei *optisch isomeren* Verbindungen die eine Form, sondern von einer gröſseren Anzahl geometrischer Formen können nur einige dem Bedürfnisse der Zelle Genüge leisten.

Dieselben[2]) kommen auf Grund des verschiedenen Verhaltens der stereoisomeren Hexosen gegen Hefe zu der Hypothese, daſs die *activen* chemischen Agentien der Hefezelle nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit denen sie eine verwandte Configuration besitzen.

E. Fischer[3]) überträgt nun diese stereochemische Auffassung des Gährprocesses auf die vom Organismus abtrennbaren Fermente, auf die sogenannten Enzyme, und zwar zunächst auf die glucosidspaltenden Enzyme, das Invertin und das Emulsin. Die Wirkung des letzteren hängt von der Configuration der *Glucosid*molekel ab: z. B. wird von den beiden stereoisomeren α- und β-Methylglucosiden das erstere ausschlieſslich vom Invertin, das letztere vom Emulsin angegriffen; ähnliche Unterschiede zeigen sich

[1]) Ber. 27, 2031—2037. — [2]) Daselbst, S. 2036. — [3]) Daselbst, S. 2985 bis 2993.

Digitized by Google

bei der Einwirkung auf Maltose und Milchzucker. — Diese Enzyme besitzen, wie die Proteïnstoffe, unzweifelhaft eine asymmetrisch gebaute Molekel. „Ihre beschränkte Wirkung auf die Glucoside liefse sich also durch die Annahme erklären, dafs nur bei ähnlichem geometrischem Bau diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist.“ — Weitere Beobachtungen über andere Enzyme, wie Kefir-Lactase, Lactase, Bierhefe, Glucase, finden sich in einer späteren Mittheilung [1]).

„*Ueber die invertirenden Wirkungen des Glycerins.*“ Rohrzucker, Milchzucker und Maltose werden durch wässeriges Glycerin bei höherer Temperatur in demselben Sinne hydrolytisch gespalten, wie durch verdünnte Mineralsäuren, und zwar am leichtesten die Saccharose und am schwierigsten die Maltose, z. B. wurden durch Glycerin, das 20 Proc. Wasser enthielt, bei 120 bis 130° über 60 Proc. des angewandten Rohrzuckers invertirt. Diese Thatsache wird auf das im status nascens wirkende Hydratwasser des Glycerins zurückgeführt. E. Donath [2]).

Das zweite von E. Fischer vorausgesagte Methylglucosid läfst sich aus der salzsauren, methylalkoholischen Zuckerlösung in der Weise isoliren, dafs man bei Verwendung einer 28proc. Salzsäure, sobald das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung aufgehört hat, mit Bleicarbonat neutralisirt, das Bleichlorid mit Silbersulfat fällt und filtrirt. Aus dem Filtrat, welches ein gleichmäfsiges Gemisch beider Isomeren ist, krystallisirt zuerst das neue β-Methylglucosid in Octaëdern, welches sich bei Zimmertemperatur durch alkoholische Salzsäure in die α-Verbindung umlagert. — Die optischen Daten der beiden Isomeren sind die folgenden:

	α-Schmp. 164°	β-Schmp. 104° (wasserfrei)	
$[\alpha]_D$ in 8proc. Lösung . . .	$= +157{,}6°$	$= -31{,}85°$	$\beta + {}^1/_2 H_2O$
$[\alpha]_D$ in 1proc. Lösung . . .	$= +158{,}2°$	$= -32{,}25°$	

W. A. van Ekenstein [3]).

A. Péré [4]) constatirt, dafs milchsäurebildende Pilze aus verschiedenen *Zuckerarten* unter sonst gleichen Bedingungen dieselbe Modification der Milchsäure bilden. Nur der *Bacillus coli d* liefert entgegengesetzt drehende Milchsäuren bei Anwendung isomerer Zucker. Die angewandten Mikroben spalten wohl weinsaure, aber nicht äpfelsaure Salze.

---

[1]) Ber. 27, 3479—3483. — [2]) J. pr. Chem. 49, 546—548. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 183—186. — [4]) Ann. de l'Instit. Pasteur 7, 737.

Digitized by Google

Multirotation.

Die Multirotation der Zuckerarten führt P. Th. Müller zu der Annahme, dafs es zwei Modificationen der betreffenden Zucker giebt. Unter Zugrundelegung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung ergiebt sich, dafs die Multirotation der Zuckerarten auf *eine chemische Reaction erster Ordnung zurückzuführen ist.* P. Th. Müller[1]).

Während der *Milchzucker*, aus wässeriger Lösung abgedampft, ein krystallinisches Anhydrid mit Hemirotation, durch Entwässerung des trockenen Zuckers bei 130° aber das gewöhnliche Anhydrid mit Birotation giebt, liefert die isomere *Maltose*, sowohl durch Erwärmen im Vacuum auf 105°, wie durch Erhitzen auf 130 bis 135°, als auch durch Behandlung mit absolutem Alkohol stets dasselbe Anhydrid. Das Drehungsvermögen desselben übersteigt unmittelbar nach der Lösung den normalen Werth etwas, sinkt aber nach 24 Stunden langsam:

$[\alpha]_D$ direct nach der Auflösung . . . $= 140{,}7°$
$[\alpha]_D$ 24 Stunden nach der Auflösung $= 137{,}7°$ } (im 1 dcm-Rohr).

Die optischen Eigenschaften des Maltoseanhydrids gleichen denen des Isomaltoseanhydrids. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[2]).

Geringe Zusätze von Natrium- und Ammoniummolybdat steigern das Drehungsvermögen der Rhamnose, bis ein Maximum erreicht wird, von dem aus weiterer Zusatz von Salzen ohne Wirkung ist. D. Gernez[3]).

Specielle Fälle.

Pentosen und *Pentosane* sind von Tollens[4]) untersucht worden. Bezüglich der Pentosenbestimmung werden Angaben für die Umrechnung des Furfurolphenylhydrazons auf Furfurol, auf Pentose oder Pentosan gemacht. — *Pentosane* kommen besonders in den abgestorbenen Blättern vieler Pflanzen, ferner im Boden vor. G. de Chalmot[5]).

Araban, $C_5H_8O_4$. Aus dem Mark der Zuckerrüben läfst sich ein Anhydrid der Arabinose — das *Araban* — isoliren;

---

[1]) Compt. rend. **118**, 425—428. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 218—222. — [3]) Compt. rend. **119**, 63—65. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 426—437. — [5]) Amer. Chem. J. **16**, 218—229.

Digitized by Google

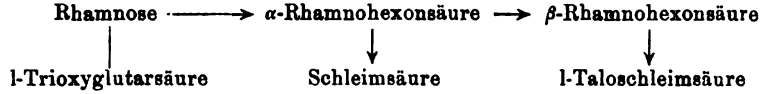
dasselbe zeigt den Charakter der Dextrine und die Tollens'sche Reaction mit Phloroglucin und ist optisch activ: $[\alpha]_D = -83{,}9^0$. Durch Verzuckerung mit verdünnten Säuren geht Araban in Arabinose über; umgekehrt läfst sich aus letzterer durch Dehydratation mit concentrirter Schwefelsäure ein Araban gewinnen, das sich nur durch sein hohes Drehungsvermögen von dem früheren unterscheidet: $[\alpha]_D = +242{,}1^0$. Aus Dextrose, Stärke und Cellulose wurde ein Araban vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 264{,}7^0$ gewonnen; auch Traganth liefert ein Araban. F. Ullik[1]).

Das *i-Xylosazon*, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, Schmelzp. 210 bis 215° unter Zersetzung, ist im Unterschied von d-Glucosazon, welches in Eisessiglösung nach links dreht, optisch inactiv. E. Fischer[2]).

Rhamnose. Die Configuration der Rhamnose und Galactose und der genetische Zusammenhang dieser Zucker mit den Schleimsäuren und Trioxyglutarsäuren ist nunmehr aufgeklärt. Die Rhamnose von der Structur

$$CH_3.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CO.H$$

lagert Cyanwasserstoff an unter Bildung von Rhamnohexonsäure, welche sich durch Erhitzen mit Pyridin in ein Isomeres (α und β) verwandeln läfst und bei der Oxydation Schleimsäure liefert:



Lacton der β-Rhamnohexonsäure, Schmelzp. 134 bis 138°, $[\alpha]_D^{20^0} = +43{,}34^0$. — l-Taloschleimsäure, im Uebrigen der d-Säure vollkommen gleichend, hat den Annäherungswerth $[\alpha]_D = -33{,}9^0$, während für d-Säure früher $[\alpha]_D = +24{,}4^0$ gefunden wurde. E. Fischer und R. S. Morell[3]).

d-Talit, aus der Tribenzalverbindung durch verdünnte Schwefelsäure als Syrup gewonnen, dreht in 10procentiger Lösung im 1 dcm-Rohr 0,23° nach rechts. Zusatz von Borax und Alkali kehrt die Drehungsrichtung um. E. Fischer[4]).

„Ueber die Bestimmung des *Mannits* durch die optische Methode bei Gegenwart von Borax." Es ergiebt sich, dafs der Mannit des Weines identisch ist mit dem Mannit der Manna, und dafs im Weine aufser Mannit keine in Alkohol und Wasser wenig lösliche und durch basisches Bleiacetat nicht fällbare Zucker sich befinden. J. A. Muller[5]).

---

[1]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. für Zucker-Ind. und Landw. 23, 268—275. — [2]) Ber. 27, 2488. — [3]) Daselbst, S. 382—394. — [4]) Daselbst, S. 1528. — [5]) Bull. soc. chim. 11, 329—336.

Digitized by Google

„Zur Constitution der Anilinverbindung der Glucose.“ Polemik gegen die Anschauung von v. Miller und Plöchl über die Addition von Blausäure an Glucoseanilid. S. Marchlewski[1]).

Das aus grünen Roggenpflanzen gewonnene *β-Lävulin* zeigt in 10proc. wässeriger Lösung die specifische Drehung $[\alpha]_D = -28{,}6$ bis $-28{,}9^0$. Durch Säuren wird das β-Lävulin leicht invertirt: für die in Lösung vorhandene *Glucose* berechnet sich $[\alpha]_D = -81^0$. Bei der Inversion ist Lävulose (Fruchtzucker) entstanden. E. Schulze und S. Frankfurt[2]).

Chitose heifst das bei der Behandlung von Glucosamin mit salpetriger Säure entstehende zuckerartige Product. Bromwasser oxydirt zu *Chitonsäure* (Syrup). Letztere giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure-Isozuckersäure. Glucosamin giebt bei gemäfsigter Oxydation die Amidosäure, $C_{16}H_{13}NO_6$, *Chitaminsäure*, Zersetzungspunkt über 250°; letztere lieferte mit salpetriger Säure *Chitarsäure*, $C_6H_{10}O_6$. E. Fischer und F. Tiemann[3]).

Aethylglucosid, $C_8H_{16}O_6$, aus Traubenzucker und Alkohol mittelst Salzsäure, Schmelzp. 65°, besitzt die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +140{,}2^0$. Birotation wurde nicht beobachtet. — Das analoge *Methylgalactosid*, $C_7H_{14}O_6$, aus Galactose und methylalkoholischer Salzsäure, Schmelzp. 111 bis 112° in getrocknetem Zustande, besitzt die Drehung $[\alpha]_D^{20} = +163{,}4^0$. — $C_8H_{16}O_6$. *Aethylgalactosid*, Schmelzp. 135 bis 136° (138 bis 139° corr.), $[\alpha]_D^{20} = +178{,}75^0$. — *Benzylarabinosid*, $C_{12}H_{16}O$, Schmelzp. 169 bis 170° (172 bis 173° corr.), aus Arabinose und benzylalkoholischer Salzsäure, zeigt $[\alpha]_D^{20} = +215{,}2^0$. — Auch bei den drei letzten Körpern wurde Birotation nicht beobachtet. E. Fischer und L. Beensch[4]).

Dextroseamidoguanidinchlorid, $C_7H_{16}O_5N_4 . HCl + H_2O$, (Schmelzpunkt 165°), besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -8{,}94$. Verdünnte Säuren und Alkalien bewirken beim Kochen Rückwärtsspaltung in Dextrose und Amidoguanidin, da die mit Salzsäure aufgekochte Lösung Rechtsdrehung aufweist; nach längerem Stehen tritt unter abermaliger Bildung von Dextroseamidoguanidin Linksdrehung ein. — Beim Acetyliren werden nicht nur die Zuckerhydroxyle acetylirt, sondern es tritt auch eine Acetylgruppe unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in den Guanidincomplex ein: $\begin{matrix} HN{=}C{-}N{-}N{=}R \\ | \quad | \\ N{=}C{-}CH_3 \end{matrix}$ (R = fünffach acetylirter

[1]) J. pr. Chem. 50, 95—96. — [2]) Ber. 27, 3525—3527. — [3]) Daselbst, S. 138—147. — [4]) Daselbst, S. 2478—2486.

Digitized by Google

Dextroserest), $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$ dreht in 4proc. Lösung 7,85° nach links. H. Wolff[1]).

Das *Convolvulin* aus dem Harz der echten Jalape schmilzt bei 146 bis 148° und hat $[\alpha]_D = -36{,}9°$. Durch Baryt entsteht Convolvulinsäure, $[\alpha]_D = -31{,}33°$, durch deren Hydrolyse eine Glycose erhalten wird. N. Kremer[2]).

Aus ausgewählten Jalapwurzeln von Vera-Cruz läfst sich reines, von Jalapin freies *Convolvulin*, $C_{32}H_{62}O_{16}$? (Schmelzp. 158°) isoliren, welches die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt. Durch Zersetzung mit Barytwasser und Destillation mit Dampf läfst sich daraus eine flüchtige Säure gewinnen, welche $[\alpha]_D = +17°30'$ zeigt; bis auf das Drehungsvermögen ist diese Säure identisch mit der Methyläthylessigsäure (2-Methylbutansäure) von Pagenstecher[3]). Aus dem Destillationsrückstand gewinnt man eine *Oxypentadecylsäure*, (Schmelzp. 50,5°),

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ C_9H_{18}\!-\!COOH \end{matrix}$$

deren Mutterlauge einen *rechts*drehenden Zucker enthält, welcher ein Hexoseosazon vom Schmelzp. 205° bildet. Aus optischen Daten folgt, dafs dieser Zucker wahrscheinlich *Glucose* ist. H. J. Taverne[4]).

Die meisten *Aldosen*, wie Arabinose, *Glucose* u. s. w. verbinden sich *nicht* mit einwerthigen Phenolen, wohl aber mit den mehrwerthigen, wie Resorcin, Orcin, Brenzkatechin und Pyrogallol. Das Arabinose-Resorcin hat die Zusammensetzung $C_{11}N_{14}O_6$ und giebt mit Oxydationsmitteln prächtige Färbungen, die sich zur Erkennung der Kohlehydrate in grofser Verdünnung eignen. E. Fischer und W. L. Jennings[5]).

Glucose wird durch alkalische Kupferoxydlösung einerseits zu Tartronsäure, Ameisensäure und Oxalsäure oxydirt, andererseits durch das freie Alkali in eine complicirte Reihe von Zersetzungsproducten übergeführt. F. Gaud[6]).

Ueber Chloralose, das Condensationsproduct von Chloral mit Glucose. M. Hanriot und Ch. Richet[7]).

Die α-Chloralose besitzt in alkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +19{,}4°$, in 4proc. Kalilauge $[\alpha]_D = +15°$. Durch Salzsäure wird wieder Glucose abgespalten. A. Petit und M. Polonowski[8]).

---

[1]) Ber. 27, 971. — [2]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 33, 1—99. — [3]) Ann. Chem. 195, 118. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 187—217. — [5]) Ber. 27, 1355—1362. — [6]) Compt. rend. Soc. de Biologie 119, 604—606. — [7]) Bull. soc. chim. 11, 37—44; vergl. auch 303—305. — [8]) Daselbst, S. 125 bis 133.

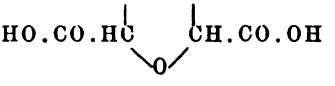
Digitized by Google

Das *Picein*, $C_{14}H_{18}O_4$, ein Glucosid aus den Blättern von Pinus picea, ist linksdrehend: $[\alpha]_D$ in wässriger Lösung $= -78^0$, in alkoholischer Lösung $= -78^0$. C. Tanret[1]).

Während Säuren und Emulsin dieses Piceïn in Piceol und Glycose spalten, erhält man durch Behandlung mit Barytwasser bei 100° ein Anhydrid der Glycose, das *Lävoglucosan*, $C_6H_{10}O_5$; dasselbe entsteht auch aus Salicin und Coniferin. Es schmilzt bei 178° und ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -66{,}5^0$ in 10proc. wässeriger Lösung, $= -81{,}5^0$ in 50proc. Lösung, in Alkohol $= -70{,}5^0$ und in Essigäther $= -77{,}5^0$. Der Essigsäureester des Lävoglucosans zeigt in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -45{,}5^0$. Derselbe[2]).

Traubenzucker und ein thierischer Gummi sind normale Bestandtheile des menschlichen Harns. K. Baisch[3]).

Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, aus Glucosamin durch Oxydation, ist das Anhydrid der Tetroxyadipinsäure (Norisozuckersäure). Structurformel:



$[\alpha]_D$ in 4,7proc. Lösung nach 24stündigem Stehen . . . $= +42^0\,39'$
$[\alpha]_D$ „ 4,7 „ „ 10 Minuten gekocht . . . . . $= +48^0\,56'$.

Die Derivate, Salze, Ester u. s. w. leiten sich nur theilweise von dieser Säure ab, zum anderen Theil von der um 1 Mol. H_2O reicheren *Norisozuckersäure*, $C_6H_{10}O_8$. $[\alpha]_D$ in der Kälte $= 41^0\,13'$, $[\alpha]_D$ eine Stunde auf 120° erhitzt $= 52^0\,44'$. — Der Norisozuckersäuredimethylester geht schon bei 24stündigem Stehen im Vacuum unter Wasserverlust in den zugehörigen Isozuckersäureester über. F. Tiemann[4]).

Ueber die Bildung von *Saccharose* während der Keimung der Gerste und während des Reifwerdens des Apfels. M. L. Lindet[5]).

Ueber *Melitriose* und deren quantitative Bestimmung. Specifische Drehung $= [\alpha]_D = +104{,}0^0$, beim Invertiren in der Kälte sinkt die Drehung etwa bis zur Hälfte: $[\alpha]_D = +52{,}3^0$, in der Wärme wird sie noch geringer. A. Bau[6]).

Ueber das Vorkommen der *Trehalose* in den Champignons. E. Bourquelot[7]).

---

[1]) Compt. rend. **119**, 80—83 und Bull. soc. chim. **11**, 944—949. — [2]) Compt. rend. **119**, 158—161 und Bull. soc. chim. **11**, 949—955. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **19**, 339—368. — [4]) Ber. **27**, 118—138. — [5]) Bull. soc. chim. **11**, 18—21. — [6]) Chemikerzeit. **18**, 1795. — [7]) Bull. soc. chim. **11**, 353—356. cf. Winterstein, Zeitschr. physiol. Chemie **19**, 70.

Digitized by Google

Der *Milchzucker* krystallisirt entgegen früheren Angaben monoklin-hemimorph. H. Traube[1]).

Die wasserlöslichen Kohlehydrate des *Malzes* bestehen nur aus Rohrzucker und Invertzucker, und nicht aus Maltose. G. Düll[2]).

Isomaltose hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_{12}H_{22}O_{11})_{17}$ $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$, verhält sich gegen Hefearten verschieden. Hiepe[3]).

Amyloine bestehen aus einem Gemenge von Dextrose, Maltose, Isomaltose und Dextrin. Diastase vermindert das Drehungsvermögen. Derselbe[4]).

Ueber die präexistirenden Kohlehydrate des *Malzes*. E. Jalowetz[5]).

Das aus Pilzcellulose (Boletus edulus) mittelst Salzsäure abspaltbare salzsaure *Glucosamin*, $C_6H_{13}NO_5HCl$, zeigt in 10proc. wässeriger Lösung das specifische Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = + 73{,}7^0$ [nach Ledderhose $[\alpha]_D = + 69{,}54^0$; nach Tiemann (Ber. 19, 52) $[\alpha]_D = + 74{,}6^0$]. E. Winterstein[6]).

Beiträge zur Chemie der *Cellulose*. I. Cellulosesulfosäure und deren hydrolytische Producte. A. L. Stern[7]).

Die natürlichen *Oxycellulosen*. C. Crofs, E. Bevan und C. Beadle[8]).

Gespaltene *Hefecellulose* zeigt im Laurent'schen Halbschattenapparat $[\alpha]_D = 174{,}1$ resp. $173{,}3^0$, im Mittel $173{,}7^0$ (Erythrohydrocellulose). Hefeglycogen zeigt nach Cremer[9]) $[\alpha]_D = 198{,}9^0$, während die Drehung des animalischen Glycogens $[\alpha]_D = 196{,}63^0$ beträgt. E. Salkowski[10]).

Ueber den Abbau der *Stärke* durch Diastase. Folgende active Verbindungen wurden isolirt:

1. Amylodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$ . . . . . $[\alpha]_D = 196^0$
2. Erythrodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10}) . C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha]_D = 196^0$
3. Achroodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_5 . C_{12}H_{22}O_{11}$. $[\alpha]_D = 192^0$
4. Isomaltose, $(C_{12}H_{22}O_{11})_{11}$ . . . . . $[\alpha]_D = 140^0$
5. Maltose.

C. J. Lintner[11]).

Ein zweites bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehendes Achroodextrin hat die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$ und $[\alpha]_D = 183^0$. C. J. Lintner und G. Düll[12]).

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 284. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 79—81. — [3]) Wochenschr. Brauerei 11, 28—29. — [4]) Daselbst. — [5]) Chem.-Ztg. Rep. 18, 39. — [6]) Ber. 27, 3113—3115. — [7]) Chem. News 70, 267. — [8]) Ber. 27, 1061—1065; cf. O. Smith, Chem. News 69, 236—237. — [9]) Münch. med. Wochenschr. 1894, Nr. 26. — [10]) Ber. 27, 3325—3329. — [11]) Verh. der Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1893, II, 115—122. — [12]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 339—340.

Digitized by Google

Die Veränderungen der in heifsem Glycerin gelösten Stärke. Darstellung von Erythro- und Achroodextrin und Abbau der Stärke zu weingeistlöslichen Producten. K. Zulkowski und B. Franz[1]).

Das *Glycogen* wird durch Einwirkung von verdünnter Oxalsäure unter Druck in *Isomaltose* übergeführt, die in Form ihres Osazons isolirt wurde. Das Hefeglycogen ist wahrscheinlich ein Anhydrid des Traubenzuckers. M. Cremer[2]).

Ueber rechtsdrehende Bienenhonige. R. Hefelmann[3]).

Ueber rechtsdrehende Blüthenhonige. E. Utescher[4]).

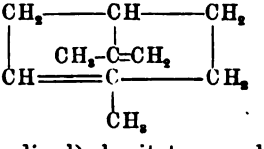
Zur Beurtheilung rechtsdrehender Blüthenhonige. R. Hefelmann[5]).

Terpene und Campher.

Allgemeines.

Adolf Baeyer[6]) kommt in der fünften Abhandlung „der Ortsbestimmungen in der Terpenreihe" nach Festlegung der Formel des *Dipentens* zu dem Schlufs, dafs die Le Bel-van't Hoff'sche Lehre einer Erweiterung bedarf, da das Dipenten einerseits die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen sei, andererseits seinen Untersuchungen zu Folge kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte. „Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Le Bel' und van't Hoff'schen Lehre gebunden ist."

G. Wagner[7]) leitet dem gegenüber aus seiner Terpineolformel eine Constitutionsformel für das *Dipenten* ab, die die optische Activität erklärt:



Das *Rosenöl* (Rhodinol) besitzt verschiedenen Beobachtern zu Folge folgende optische Daten:

---

[1]) Ber. Oesterr. Ges. Förder. chem. Ind. 16, 120—127. — [2]) Zeitschrift f. Biolog. 13, 181—182. — [3]) Pharm. Centr. H. 35, 481—484. — [4]) Daselbst, S. 513—515. — [5]) Daselbst, S. 527—528. — [6]) Ber. 27, 454. — [7]) Daselbst, S. 1653.

Digitized by Google

Rhodinol aus deutschem Rosenöl (Sdp. 216° oder 110 bis 120° bei 12 mm) $[\alpha]_D = -2{,}8°$ (Eckart),
Rhodinol aus türkischem Rosenöl (Sdp. 217°) $[\alpha]_D = -2{,}7°$ (Eckart),
Rhodinol aus türkischem (bulgar.) Rosenöl (Sdp. 224,7° bei 759 mm) $[\alpha]_D = -3{,}20°$ (Markownikoff und Reformatzky),
Rhodinol aus türkischem Rosenöl (Sdp. 126,5° bei 16 mm) $[\alpha]_D = -2{,}37°$ (Barbier),
Rhodinol aus türkischem Rosenöl (Sdp. bei 14 mm 124°) $[\alpha]_D = -2{,}37°$,
Rhodinol aus französischem *Geraniumöl* (Sdp. 124° bei 14 mm) $[\alpha]_D = -2{,}34°$ } Monnet und Barbier.

Aus *Geraniumöl* liefs sich aber bei Wiederholung der Versuche kein Rhodinol isoliren, sondern die betreffenden Fractionen erwiesen sich als optisch inactives Geraniol, dessen Geruch durch eine geringe Menge minzartig riechender Substanz modificirt war. J. Bertram und E. Gildemeister[1]).

Aus den Geschäftsberichten der Firma Schimmel u. Co.[2]) sind viele neue Daten über das Drehungsvermögen ätherischer Oele zu entnehmen, so über l-Borneol, $[\alpha]_D = -31{,}82°$, das sich neben Camphen, Dipenten und Geraniol in Citronellöl findet, ferner über die Unterschiede in der Rotation von guten und verfälschten Citronenölen, über Pomeranzenöle, über die Terpene des Ingberöls, unter welchen sich Camphen und Phellandren finden. Weitere Angaben betreffen das Iron, das Lavendelöl, Pfefferminzöl, Rosenöl, Thyjaöl, Champacaöl, Isop-, Limette-, Linaloe-, Muscateller-, Salbei-, Orangenblüthen-, Sellerieöl u. a.; schliefslich seien erwähnt die ätherischen Oele aus Cedernblättern, aus Chenopodiumblättern und -samen, aus der Goldruthe und aus dem Rhizom von Kaempferia rotunda.

Ylangol, $C_{10}H_{18}O$, aus dem Ylang-Ylangöl, Siedep. 103 bis 107° bei 18 mm, $[\alpha]_D = -20{,}7°$ (Alkohol). Weitere Untersuchungen über das Ylang-Ylangöl haben gezeigt, dafs in den höheren Fractionen sich terpenartige Körper befinden, deren optische Daten angegeben werden. A. Reichler[3]).

Aus den vor 300° siedenden Antheilen des *Fichtenholztheers* läfst sich ein Terepenten isoliren, Siedep. 171 bis 174°, $[\alpha]_D = -19{,}1°$. A. Renard[4]).

Das *Canangaöl* der Firma Schimmel u. Co. hat bei 21° die Dichte 0,9058 und die Drehung $[\alpha]_D = -28{,}5°$. Die Fraction III der hochsiedenden Antheile (20 bis 21 mm Druck) hat $[\alpha]_D =$

[1]) J. pr. Chem. **49**, 185—196. — [2]) Leipzig, April und October 1894. — [3]) Bull. soc. chim. **11**, 407—412 und 576—583. — [4]) Compt. rend. **119**, 165—166 und 652—654.

Digitized by Google

— 12,1°, Fraction X (Siedep. 139,5 bis 145°) $[\alpha]_D = -31{,}3°$, wahrscheinlich ein Sesquiterpen. Es folgen noch ergänzende Bemerkungen über das Ylang-Ylangöl. A. Reichler[1]).

Im *Spieköl* (Lavandula spiva) läfst sich die Gegenwart von *Camphen*, $C_{10}H_{16}$, nachweisen. Das Monochlorhydrat, aus dem es durch Behandlung mit alkoholischem oder essigsaurem Kali gewonnen wird, zeigt die specifische Drehung $[\alpha]_D = -21°15'$. G. Bouchardat[2]).

Ebenso läfst sich aus den bei 157° flüchtigen Antheilen des *Baldrianöls* mit Hülfe von Salzsäure ein Chlorhydrat isoliren, welches $[\alpha]_D = +10°$ hat. Durch Behandlung mit Kaliumacetat erhält man ein *Camphen*, das bei 158° siedet und linksdrehend ist, $[\alpha]_D = -21°$. Das nicht zersetzte Chlorhydrat hat $[\alpha]_D = -25°$. Es befindet sich also ausser dem Camphen in dem Oel noch linksdrehendes Terebenthen. M. Oliviero[3]).

Aus den Blüthen der *Gartenreseda* wird durch Destillation ein deutlich nach Rettig riechendes Oel gewonnen, dessen specifisches Gewicht bei 15° 1,067 ist, und welches bei 100 mm Rohrlänge $+1°30'$ nach rechts dreht. Durch Salzsäure wird aus dem Resedawurzelöl Phenyläthylamin abgespalten. J. Bertram und H. Walbaum[4]).

Aus dem ätherischen Oel der *Citrone* läfst sich nach Entfernung der Terpene ein einheitliches Oel durch fractionirte Destillation gewinnen, welches bei 206° (Dichte 0,962) siedet und $[\alpha]_D = +6{,}42°$ hat. Es hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. R. S. Ladell[5]).

In den *Geraniumölen* und im deutschen *Rosenöl* läfst sich ein zweiter Terpenalkohol, „*Reuniol*", dadurch nachweisen, dafs das Alkoholgemisch in mit Wasserdampf nichtflüchtige Säureester übergeführt wird, worauf nach dem Abtreiben der nichtalkoholischen Verunreinigungen die Ester verseift werden. Die optische Drehung des von 225,5 bis 226° siedenden Reuniols (spec. Gew. 0,865 bei 20°) beträgt $-1°45'$ (100 mm). A. Hesse[6]).

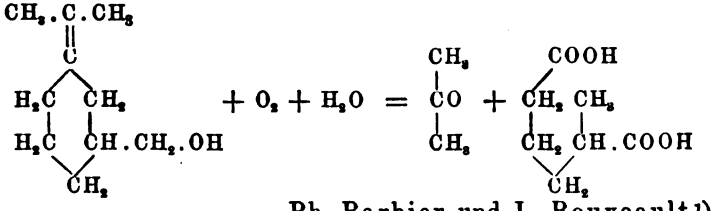
Die im Vacuum zwischen 80 bis 100° und zwischen 115 bis 116° übergehenden Antheile des *Pelargoniumöls* besitzen die empirische Formel $C_{10}H_{18}O$; die Hauptportion, Siedep. 115 bis 116° mit der Dichte 0,8866, ruft eine optische Ablenkung von $-12°28'$ im 2 dcm-Rohr hervor. Das farblose, stark nach Rosen

---

[1]) Bull. soc. chim. **11**, 1045—1051. — [2]) Daselbst, S. 147—150. — [3]) Daselbst, S. 150—152. — [4]) J. pr. Chem. **50**, 555—561. — [5]) Chem. News **69**, 20—21. — [6]) J. pr. Chem. **50**, 472—479.

Digitized by Google

riechende Oel heifst einstweilen Rhodinol aus Pelargonium. Aus dem bei 120° unter 10 mm Druck siedenden Acetat läfst sich ein gereinigtes Rhodinol regeneriren mit der Dichte 0,8826 und der Ablenkung 7° 12′. Das Rhodinol ist ein primärer Alkohol, der sich zu einem Aldehyd und einer Säure oxydiren läfst; bei energischer Oxydation entsteht neben Dimethylketon eine Säure $C_7H_{12}O_4$ (Siedep. 205° bei 10 mm), welche sich durch ihre optische Activität von der normalen Pimelinsäure unterscheidet: $[\alpha]_D$ = — 3° 10′. Es liegt wahrscheinlich α-Methyladipinsäure vor:



Ph. Barbier und L. Bouveault[1]).

Im *Pfefferminzöl* ist inactives Pinen, Phellandren, Menthol und Cineol enthalten, letzteres war in der Fraction von 175 bis 177° und drehte im 100 mm-Rohr — 11° 30′ nach links. Die optische Drehung des Pfefferminzöls variirt ohne Bezug auf den Mentholgehalt von — 25 bis — 35°. F. B. Power und Cl. Kleber[2]).

Das *ätherische* Oel des *indischen Hanfes* enthält ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, vom Siedep. 256°. G. Vignolo[3]).

Die durchschnittliche specifische Drehung des amerikanischen *Terpentinöls* beträgt $[\alpha]_D$ = — 40,79° im 200 mm-Rohr. Wird die erste Fraction desselben während zwei Stunden auf 280° erhitzt, so findet man $[\alpha]_D$ = — 15,33°. Nochmals sieben Stunden auf 300° erhitzt, zeigt das Terpentinöl einen viel höheren Siedepunkt und nach erfolgter Rectification $[\alpha]_D$ = — 19,56°. J. H. Long[4]).

Anwendung der Polarisationsmethode zur Untersuchung von *Leinöl*firnissen und Oelfarben. Harzölhaltige Proben geben Drehungen von + 25 bis 30°. F. Filsinger[5]).

Das aus dem *Succinit* isolirte Borneol ist *gewöhnliches* und nicht Isoborneol. D. Aweng[6]).

Ueber das Vorkommen des *Citronellals* neben Citral im Citronenöl. O. Döbner[7]).

---

[1]) Compt. rend. **119**, 281—284 und 334—337. — [2]) Arch. Pharm. **232**, 646—647. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**, I, 404—407. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 844—847. — [5]) Chemikerzeit. 1894, S. 1867 bis 1868. — [6]) Archiv Pharm. **232**, 670. — [7]) Daselbst, S. 688.

Digitized by Google

Poleyöl: Hauptbestandtheil *Pulegon*, $C_{10}H_{16}O$. Darstellung des Pulegonoxims und Reduction zu Pulegonamin, Gewinnung von *reinem* Pulegon, Siedep. 220 bis 225°, $D^{20} = 0{,}933$ aus dem Oxim, Ueberführung in Heptylenamin, $C_7H_{13}NH_2$, mittelst Ammoniumformiat. Th. am Ende[1]).

Eukalyptusöl: Uebersicht der in Victoria vorkommenden Arten, Angaben über Drehungsvermögen, Brechungsindex und Zusammensetzung, wahrscheinlich verschiedene Mischungen von Cineol und Terpenen. W. P. Wilkinson[2]).

Specielle Fälle.

I. Offene Ketten.

Licareol: Oxydation mit Chromsäuregemisch, Bildung von Dimethylketon, C_3H_6O, Licareal, Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, und Methylheptenoncarbonsäure. Bei energischer Oxydation entsteht Terebinsäure, Schmelzp. 174°, Constitution des *activen Licareols*: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH_2{-}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.OH\\C(CH_3){=}CH_2\end{matrix}$. *Geraniol* giebt fast dieselben Oxydationsproducte, ist aber inactiv. Th. Barbier und L. Bouveault[3]).

Lemongrasöl: Isolirung eines ungesättigten *Ketons*, $C_8H_{14}O$, Siedep. 169 bis 170°. Wahrscheinliche Formel:

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

(Neues Methylheptenon)

Aufserdem findet sich im Grasöl ein Terpen, Siedep. 175°, $[\alpha]_D = -5°48'$, fixirt 4 At. Brom, ist aber kein Limonen. — Der *Aldehyd* des Lemongrasöls wird als Citriodoraldehyd bezeichnet: $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{-}CH_2{-}CH_2{-}C\!<\!\begin{matrix}CHO\\C(CH_3)_2\end{matrix}$. Gemäfsigte Oxydation führt zu Methylheptenoncarbonsäure, $C_8H_{13}O.CO_2H$, bei energischer Oxydation entsteht Terebinsäure, Schmelzp. 174°. Ueberführung in Cymol durch Kochen mit Eisessig. Dieselben[4]).

Das *Geraniol* von Andropogon Schönanthus giebt dieselben Oxydationsproducte wie der Citriodoraldehyd, unterscheidet sich aber vom Pelargoniumöl und soll daher *Lemonol* genannt werden, der zugehörige Aldehyd, Citriodoraldehyd, heifst dann seinem Ursprung entsprechend *Lemonal*. Dieselben[5]).

---

[1]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1894. — [2]) Royal. Soc. of Victoria; Ref.. Chem. Centralbl. 1894, I, S. 471. — [3]) Compt. rend. 118, 1208—1211. — [4]) Daselbst, S. 983—986 und 1050—1052. — [5]) Daselbst, S. 1154—1157.

Digitized by Google

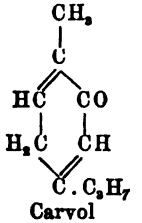
Citral (Geranial) ist Dimethyl-2, 6-octdien-4, 6-al 8

$CH_3—CH(CH_3)—CH=CH—C(CH_3)=CH—CHO$

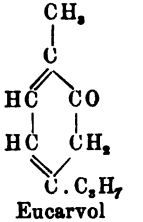
Siedepunkt bei 12 mm 110 bis 112°, optisch inactiv. Dem zugehörigen Alkohol *Geraniol* stehen die isomeren activen Alkohole nahe, wie Rhodinol, Coriandrol und Linanool. Beschreibung von Derivaten und Oxydationsproducten (Methylheptenon). Geraniumsäure lagert sich, wie Pseudoionon, mittelst verdünnter Schwefelsäure in cyklische Verbindungen um. F. Tiemann und F. W. Semmler[1]).

II. Cyklische Terpene.

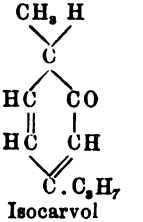
Carvol: Aus Hydrobromcarvol entsteht das Eucarvol, $C_{10}H_{14}O$, Siedep. 210 bis 215°, optisch inactiv, Uebergang in Carvacrol beim Erhitzen, Oximirung. Constitution der bisher bekannten Carvole:



Carvol



Eucarvol



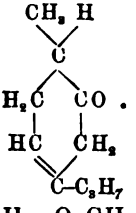
Isocarvol

A. Baeyer[2]).

Oxydation des *Carvols* zu Oxyterpenylsäure. G. Wagner[3]).

Carveol: Schmelzpunkt der Semicarbazidverbindung 202 bis 205°. A. Baeyer[4]).

Carvon: Von ungesättigten isomeren Terpenonen sind bekannt Dihydrocarvon, Carveol, Carvotanaceton und Dihydroeucarvon. Constitution des Dihydrocarvons:



Derselbe[5]).

Carveolmethyläther, $C_{10}H_{15}.O.CH_3$, Siedep. 210 bis 212°, *optisch activ*, geht durch Oxydation in inactives *Carvon* über, das auch aus Terpineol vom Schmelzp. 35° erhalten werden kann. O. Wallach[6]).

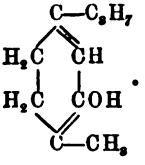
[1]) Ber. 26, 2708—2729. — [2]) Daselbst 27, 810—816. — [3]) Daselbst, S. 2270—2276. — [4]) Daselbst, S. 1923. — [5]) Daselbst, S. 1915—1923. — [6]) Ann. Chem. 281, 127—147.

Digitized by Google

Carvoxim: Ueberführung in eine Base, $C_{10}H_{15}NO$, Schmelzpunkt 173 bis 174°, mittelst Schwefelsäure. Carvacrylamin, $C_6H_3 . CH_3 . (1) NH_2 (2) C_3H_7 (4)$, Siedep. 240 bis 241°, aus Carvoxim durch Erhitzen mit Alkalien. — Reduction des *Carvons*, $C_{10}H_{14}O$, zu l-Dihydrocarvon und zu einem linksdrehenden Pinakon, $C_{20}H_{30}O_2$, Schmelzp. 148 bis 149°. Oximirung des Dihydrocarvons. — *Isocarvon*, $C_{10}H_{14}O$, Siedep. 222 bis 224°, durch Oxydation des aus Pinylamin dargestellten Alkohols, verbindet sich mit Schwefelwasserstoff. — Die activen Modificationen des Dibromids des Dihydrocarvons, $C_{10}H_{16}OBr_2$, schmelzen bei 66 bis 67° bezw. 69 bis 70°; inactive Modification, Schmelzp. 96 bis 97°. — Tetrabromid aus d-Carvon, Schmelzp. 119 bis 121°. Derselbe [1]).

Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$, Schmelzpunkt der Semicarbazidverbindung 177 bis 179°. A. Baeyer [2]).

Bildung aus Tanaceton durch Erhitzen auf 280°, Siedep. 228°; Oxim, Schmelzp. 92 bis 93°, optisch activ. Constitution:



F. W. Semmler [3]).

Limonen: Zersetzung des Tetrabromids mit Wasser und Reduction des gebildeten Monobromids, $C_{10}H_{14}BrOCH_3$, mittelst Natrium zu Carveolmethyläther. — Beschreibung der isomeren Dipentendijodhydrate. O. Wallach [4]).

Das *Carvestren* ist wahrscheinlich inactives Sylvestren und die Hydrochloride und -bromide desselben sind die racemischen Hydrochloride und -bromide des Sylvestrens:

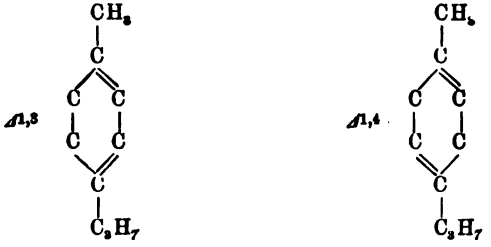
	Schmelzpunkt	Optisches Verhalten
Sylvestrendihydrochlorid	72°	rechtsdrehend
Sylvestrendihydrobromid	72°	„
Carvestrendihydrochlorid	52,5°	inactiv
Carvestrendihydrobromid	48—50°	„
cis-Dipentendihydrochlorid	25°	„
cis-Dipentendihydrobromid	39°	„
trans-Dipentendihydrochlorid	50°	„
trans-Dipentendihydrobromid	64°	„

[1]) Ann. Chem. 279, 366—369. — [2]) Ber. 27, 1923. — [3]) Daselbst, S. 895—898. — [4]) Ann. Chem. 281, 127—147.

Digitized by Google

Das Dipenten ist vielleicht nur ein Gemenge von d- und l-Limonen und keine racemische Verbindung.

Hieran anschliefsend betont A. Baeyer[1]) noch einmal die beiden möglichen Formeln des Dipentens[2]):



aus denen hervorgeht, dafs ein Terpentinöl optisch activ sein kann, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten. Auch vom activen Sylvestren wird etwas Aehnliches vermuthet und zugleich die Formel der „Säure von Astié", Dihydro-o-phtalsäure, discutirt, welche kurz zuvor von W. F. Proost[3]) mittelst des Strychninsalzes in ihre *optisch activen* Componenten zerlegt wurde.

Menthen, $C_{10}H_{18}$. Das *Menthen*, Siedep. 165° bei 744 mm, das durch Einwirkung von saurem Kaliumsulfat auf Menthol erhalten wird, hat $[\alpha]_D = +31{,}83°$. Das daraus gewonnene Nitrosochlorid, $C_{10}H_{18}NOCl$ (Schmelzp. 113°), zeigt $[\alpha]_D = +13{,}76°$. Das aus demselben entstehende Nitrosomenthen ist optisch inactiv, ebenso das Menthennitrosat und das Menthennitrosobenzylamin. Durch Reduction des Nitrosomenthens entsteht als Nebenproduct ein inactives Menthon, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 204 bis 206°, welches, mit Natrium weiter reducirt, wahrscheinlich Menthol bildet. L. C. Urban und E. Kremers[4]).

Ebenso läfst sich aus *Nitrosopinen* ein Keton, $C_{10}H_{14}O$, gewinnen, eine Thatsache, die für die Oximidonatur des ersteren Körpers spricht. Dieselben[5]).

Menthomenthen, $C_{10}H_8$, Siedep. 167 bis 168°, $[\alpha]_D = +24{,}5°$, stufenweise Oxydation zu Menthenglycol, zum Ketol, $C_{10}H_{18}O_2$, zur Ketonsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, und endlich zur Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$, Schmelzp. 93 bis 94,5°. G. Wagner[6]).

Menthon: Einwirkung von Nitrosochlorid, Bildung von Nitroso-

[1]) Ber. 27, 3485—3498. — [2]) Auch Wallach hat sich inzwischen dieser Anschauung angeschlossen. Ann. Chem. 281, 127. — [3]) Ber. 27, 3185. — [4]) Amer. Chem. J. 16, 395—404. — [5]) Daselbst, S. 404—406. — [6]) Ber. 27, 1636—1654.

Digitized by Google

menthon (tertiär) und Dimethyl-(2, 6)-oximido-(3)-octansäure, $C_{10}H_{18}O_2$:N.OH. Schmelzp. 89,5°. A. Baeyer und O. Manasse[1]).

l-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}$:N.OH. Umwandlung in Iso-l-Menthonoxim, Schmelzp. 119 bis 120°. — *Menthonitril*, $C_9H_{17}CN$, Siedepunkt 225 bis 226°, ist linksdrehend, Reduction zu Menthonylamin, dessen Nitrit beim Kochen mit Wasser einen Alkohol, $C_{10}H_{19}OH$, liefert, Siedep. 95 bis 105° bei 7 mm, $[\alpha]_D = +2{,}008°$, dem Linalool ähnlich. O. Wallach[2]).

Oxydation des *Menthons* durch Permanganat zu *β*-Methyladipinsäure, Schmelzp. 88,5 bis 89°. O. Manasse und H. Rupe[3]).

Menthen: Einwirkung von Salpetersäure (Nitrirung). A. Konowaloff[4]).

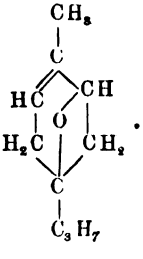
Oxydation zu Menthenglycol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, und zum Ketonalkohol, $C_{10}H_{17}O.OH$, Siedep. 104,5 bis 105,5° bei 13,5 mm, $[\alpha]_D = -1°\,35'$. — *Menthol*: durch Schwefelsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$ (Menthan). S. Tollozko[5]).

$\Delta^{4(6)}$-Terpen-1-ol, Schmelzp. 69 bis 70°, aus Terpin durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Phosphorsäure. — *Terpinen*: Nachweis mittelst Beckmann's Chromsäuregemisch. A. Baeyer[6]).

Terpineol: Ueberführung des Tribromids mittelst Natriummethylat in Carveoläther, $C_{10}H_{15}O.CH_3$. O. Wallach[7]).

Pinen: Pinenglycol, $C_{10}H_{18}O$, in den höher siedenden Fractionen der Oxydationsproducte des französischen Terpentinöls; aus dem Glycol entsteht durch Dehydration u. a. *Pinol*, das durch gemäfsigte Oxydation in Terpenylsäure übergeht. G. Wagner[8]).

Pinol, Siedep. 183 bis 184°, aus Terpineoldibromid, Reduction zu Pinolglycol, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$. Pinoltribromid geht durch Zink und Natronlauge in ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, über und dies in den Alkohol, $C_{10}H_{18}O$. Constitution des Pinols:



O. Wallach[9]).

[1]) Ber. 27, 1912—1915. — [2]) Ann. Chem. 278, 302—329. — [3]) Ber. 27, 1818—1822. — [4]) Journ. Russ. phys. chem. Ges. 26, 380—384. — [5]) Anz. d. Akadem. d. Wissenschaft, Krakau 1894, S. 267. — [6]) Ber. 27, 810—816. — [7]) Ann. Chem. 281, 127—147. — [8]) Ber. 27, 2270—2276 und 1636—1654. — [9]) Ann. Chem. 281, 147—166.

Digitized by Google

Carvacrol (symmetrisches), Schmelzp. 54°, Siedep. 241° aus dem m-Campher (seinerseits aus Acetessigester und Isobutylaldehyd) durch Ueberführung in das Dibromid und Abspaltung von Bromwasserstoff. E. Knövenagel[1]).

Borneol bildet gleich dem *Campher* metallorganische Verbindungen mit Aluminiumchlorid. G. Perrier[2]).

Ueber synthetische *Borneole*. Das Borneol vom linksdrehenden Terebenthen dreht 32° 10′ nach links, es liefert einen linksdrehenden Campher vom Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -38° 20'$. G. Bouchardat und J. Lafont[3]).

Isoborneol, $C_{10}H_{18}O$. Das *Isoborneol*, welches durch Verseifen des Camphenessigsäuresters erhalten wird, unterscheidet sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform u. s. w. vom gewöhnlichen Borneol. Letzteres zeigt negative Doppelbrechung, das Isoborneol positive Doppelbrechung. Das Isoborneol aus Camphen ist optisch activ, jedoch hängt das Drehungsvermögen von der Natur des Lösungsmittels ab, z. B.:

$[\alpha]_D$ in Alkohol . . . . . $= +4{,}71°$
$[\alpha]_D$ in Benzol . . . . . $= +2{,}88°$.

Das gewöhnliche Borneol des Handels ist durch Isoborneol verunreinigt und zwar enthält es etwa 80 Proc. Borneol und 20 Proc. Isoborneol. Letzteres (Schmelzp. 212° im zugeschmolzenen Rohr) ist identisch mit dem von Haller[4]) aufgefundenen *Isocamphol*, dessen optische Daten

$[\alpha]_D$ in Alkohol . . . . . $= +1{,}30°$
„ „ Petroläther . . . . . $= +5{,}19°$
„ „ Benzol . . . . . $= +6{,}49°$

sind. J. Bertram und H. Walbaum[5]).

Da durch die vorstehende Reaction — Ueberführung von *Camphen* in *Isoborneol* — ersteres leicht erkennbar wird, suchten Bertram und Walbaum[6]) in den natürlichen Oelen nach diesem Kohlenwasserstoff. Camphen findet sich im Citronellöl, siedet von 159 bis 160° und schmilzt bei 150°, zeigt aber nur eine geringe optische Drehung, ferner im Ingweröl:

Optische Drehung . . . . . $= +63° 13'$ im 100 mm-Rohr
Specifisches Gewicht . . . . . 0,864 bei 15°

und schliefslich im Kessowurzelöl: optische Drehung $= +61°, 20'$ bei 100 mm Rohrlänge. Der Nachweis des Camphens im Camphoröl

---

[1]) Ber. 27, 2347. — [2]) Compt. rend. 119, 276—277. — [3]) Bull. soc. chim. 11, 269—272 und Compt. rend. 118, 248—250. — [4]) Compt. rend. 109, 187. — [5]) J. pr. Chem. 49, 1—15. — [6]) Daselbst 49, 15—19.

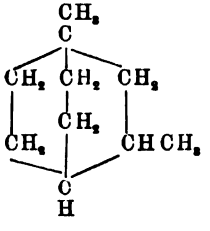
Digitized by Google

stöſst auf Schwierigkeiten wegen der Gegenwart von Pinen, welches, bei der Reaction zu Terpineol hydratisirt, etwa gebildetes Isoborneol in Lösung hält.

Campher. Discussion über die Constitution des Camphers und seiner Oxydationsproducte. J. Bredt[1]).

„Untersuchungen über das *Rotationsvermögen* des *Camphers* und das Molekulargewicht einiger Lösungsmittel desselben" haben ergeben, daſs 1. das Drehungsvermögen des Camphers mit der Concentration der Lösung wächst, 2. daſs beim Aufbewahren der Lösung keine Veränderung eintritt, daſs 3. es auch das gleiche bleibt in den verschiedenen Isomeren des Lösungsmittels gelöst, 4. daſs die Drehung proportional mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels wächst, 5. daſs bei der Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf den Campher verschiedene Verbindungen entstehen. Moreau[2]).

L. Bouveault[3]) discutirt die Isomerie der beiden *Hydrocamphene*, für welche er auf Grund folgender Formel cis-trans-Isomerie annimmt. Auch die übrigen Campherformeln erklären diese, falls sie eine doppelte Kette enthalten, von der die zweite nicht in der Ebene der ersten liegt, und falls ein unsymmetrisches Element in der Hauptkette sich befindet. Die Stereoisomerie ist theoretisch auch auf Camphen, Campher und Terpenchlorhydrat anwendbar. Dem Terebenten fehlt die stereochemische Isomerie, es bleibt für dasselbe nur die optische Isomerie. Jedem stereoisomeren Campher entspricht eine Camphersäure.



Die Constitution des *Oxymethylencamphers*, $C_{11}H_{16}O_2$, wird definitiv durch folgende Formel festgelegt: $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH.OH.\\ \quad|\\ CO\end{array}\right.$

Die beiden *Benzoate* desselben sind rechtsdrehend, am stärksten das β-Benzoat:

α-Benzoat in Benzol bei 20° . . . . $[\alpha]_D = +139{,}02$ bezw. $+140{,}68$
β-Benzoat in Benzol bei 20° . . . . $[\alpha]_D = +159{,}29$ bezw. $+161{,}89$.

Die unbeständige β-Modification kann leicht durch Kochen der alkoholischen Lösung mit etwas Salzsäure in die stabile

[1]) Centralbl. 1894, I, S. 324 und Ber. 27, 2092—2099. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 14—19. — [3]) Bull. soc. chim. 11, 134—144; vergl. auch daselbst, S. 144—147.

Digitized by Google

α-Modification umgewandelt werden, ebenso wirkt Destillation. A. W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair[1]).

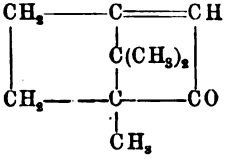
Sulfochloride und *-bromide* des *Camphers* werden am besten aus den wasserfreien Ammonsalzen der Sulfosäuren dargestellt. Campher sulfobromid, $C_{10}H_{15}OSO_2Br$, wird aus dem schwach activen Ammonsalz der Campher sulfosäure bereitet; es scheint ein Gemisch optisch activer und inactiver Substanzen zu sein, Racemie konnte jedoch noch nicht festgestellt werden. F. S. Kipping und W. J. Pope[2]).

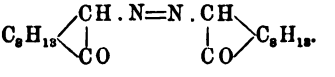
Rechtsdrehendes *Campher sulfochlorid*, Schmelzp. 137,5°, kann aus dem Ammonsalz der Bromcampher sulfosäure gewonnen werden durch Reduction mit Zinkstaub und darauf folgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid. Das rechtsdrehende Campher sulfobromid bildet Octaëder und ist dem activen Sulfochlorid isomorph. Dieselben[3]).

Das inactive *Campher sulfobromid* kann durch Krystallisation aus Essigäther theilweise in seine optischen Antipoden zerlegt werden; die Links- und Rechtsisomeren finden sich so neben einander, ohne eine wahre racemische Verbindung zu bilden. Bei dem inactiven Sulfochlorid konnte der nicht-racemische Charakter nicht so deutlich nachgewiesen werden. Dieselben[4]).

Nitrocampher, durch Einwirkung von Natrium geht der Nitrocampher, Schmelzp. 83°, in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 102° über. N. Tarugi[5]).

Aminocampher. Uebergang in Monoketoazocampherchinon mittelst salpetriger Säure; durch Erwärmen der Diazoverbindung entsteht 1. Campheno n, $C_{10}H_{14}O$, Schmelzp. 168 bis 170°, das ein Oxim liefert, 2. Azocamphenon, $(C_{10}H_{14}NO)_2$, Schmelzp. 222°.

1. 

2. 

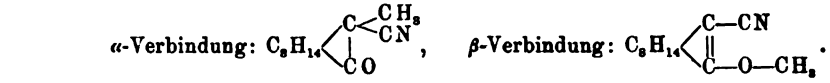
A. Angeli[6]).

Cyancampher. Es existiren zwei isomere *Methylcyancampher*, von denen sich die α-Verbindung zuerst in Krystallen (Schmelzpunkt 63°) abscheidet, darauf die β-Verbindung als schwierig krystallisirendes Oel:

---

[1]) Ann. Chem. **281**, 314—398. — [2]) Chem. News 70, 58 und 286 (Proc. of Soc.). — [3]) Daselbst, S. 58 (Proc. of Soc.). — [4]) Daselbst, S. 286 (Proc. of Soc.). — [5]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 528—531. — [6]) Daselbst II, 44—52 und 317—325.

Digitized by Google



$[\alpha]_D = +90{,}1°$ $[\alpha]_D = +150{,}8°$

Aus der α-Verbindung entsteht mit alkoholischem Kali Methylhydroxycamphocarbonsäure vom Schmelzpunkt 175° und $[\alpha]_D = +26{,}31°$. A. Haller und A. Minguin [1]).

Campherpinaconchlorid, $C_{20}H_{31}Cl$, (Schmelzp. 75°) — aus Pinacon durch Salzsäure unter Wasserabspaltung — besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +45°$. Der aus dem Chlorid durch Methylalkohol entstehende Methyläther, $C_{21}H_{34}O$, $[\alpha]_D = -80°$ (Schmelzp. 98°). Wendet man zur Umsetzung eine Lösung von Natrium in Methylalkohol an oder setzt man zu der Lösung der Halogenverbindung im Alkohol Zinkstaub hinzu, so ist der erhaltene Körper mit dem eben erwähnten isomer, aber nicht identisch, Schmelzp. 67°, $[\alpha]_D = -133°$. Der zuletzt genannte Körper läfst sich in den ersten verwandeln, aber nicht umgekehrt. E. Beckmann [2]).

Camphen. Durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht zunächst Camphenschwefelsäure und darauf *Borneol*, $C_{20}H_{18}O_2$. Aufserdem wird ein schwer krystallisirendes Oel gebildet, das vielleicht der gemischte Aether des Borneols und des inactiven Camphens ist: $C_{20}H_{16}(O_{20}H_{18}O_2)$. G. Bouchardat und J. Lafont [3]).

Hydrocamphen. Zwei Stereoisomere, denen zwei isomere Camphene entsprechen. L. Bouveault [4]).

Die beiden *Camphenphosphonsäuren*, $C_{10}H_{17}PO_3$, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf rechtsdrehendes Camphen entstehen, sind inactiv, während die vom linksdrehenden Camphen sich ableitenden Säuren linksdrehend sind:

$[\alpha]_D$ für α-Camphenphosphonsäure, $C_{10}H_{15}PO_3H_2$, in Alkohol $= -119°$
$[\alpha]_D$ für β-Camphenphosphonsäure, $C_{10}H_{15}PO_3H_2$, in Alkohol $= -71°$.

J. E. Marsh und J. A. Gardner [5]).

Chlorcampher, $C_{10}H_{15}Cl$. Durch Einwirkung von Halogenen auf *Camphenphosphonsäure*, durch die Hydrolyse von substituirten Camphenphosphonsäuren, durch die directe Substitution und Abspalten von Halogenwasserstoff aus Additionsproducten kann man halogenhaltige Camphenderivate bekommen. So entsteht Chlorcamphen (Siedep. 198 bis 200°), welches schwach linksdrehend ist.

[1]) Compt. rend. **118**, 690—693. — [2]) Ber. **27**, 2348—2350. — [3]) Compt. rend. **119**, 85—87. — [4]) Bull. soc. chim. **11**, 134—144. — [5]) Chem. Soc. J. **65**, 41.

Digitized by Google

Das Drehungsvermögen eines Körpers $C_{10}H_{16}Cl_2$ kann durch wiederholte Destillation von — 9° auf — 35° erhöht werden. Von Bromderivaten ist ein Körper $C_{10}H_{16}Br_4$ bemerkenswerth, der dem Dipententetrabromid ähnlich ist und bei 171° schmilzt. Dieselben [1]).

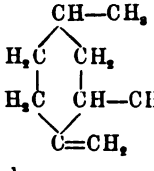
Campholen, C_9H_{16}, Siedepunkt 134°, durch Destillation von Campholylchlorid mit etwas Phosphorpentoxyd:

$$C_{10}H_{17}ClO = HCl + CO + C_9H_{16}.$$

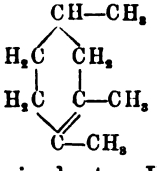
Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht *Hexahydropseudocumol* (im Petroleum von Baku), C_9H_{18}, Siedep. 132 bis 134°. Campholen ist somit Tetrahydropseudocumol, aus dem durch Schwefelsäure *Dicampholen*, $(C_9H_{16})_2$, Siedep. 165 bis 168° bei 30 mm entsteht. Die Verbindung mit Brom ist sehr unbeständig. Guerbet [2]).

Campholensäure verliert Kohlensäure und giebt ein *Campholen* (I), das Jodwasserstoff fixirt und nach Verlust des Jodwasserstoffs einen neuen Kohlenwasserstoff, das *Isocampholen* (II), regenerirt. Constitution:

I.

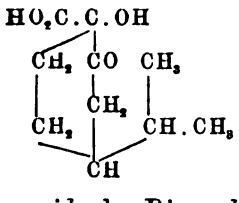


II.



Die Beziehungen zum Campher stehen in bester Uebereinstimmung mit der Bouveault'schen Campherformel. — *Campholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 50°, Siedep. 185° bei 120 mm. Constitution: die Carboxylgruppe befindet sich wahrscheinlich an der Methylengruppe der Formel I. — *Campholensäureamid* aus dem Campholennitril, Schmelzp. 83°. A. Béhal [3]).

Campholsäure. Darstellung aus Campher, Natrium und Xylol. Jodwasserstoff bildet Hexahydromesitylen und Pseudocumol. Dargestellt sind Salze von Ca, Sr, Ba, Cu, Ni u. s. w. und die Ester des Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Amylalkohols, sowie der Phenylester vom Schmelzp. 20°. Anilid, $C_{10}H_{17}ONH.C_6H_5$, Schmelzp. 91°. Beschreibung des *Campholylcyanids*, des *Dicampholyls*, $(C_{10}H_{17}O)_2$, Schmelzp. 90°, des Campholsäureanhydrids, Campholamids und des Campholhydrazids. Guerbet [4]).



[1]) Chem. News **69**, 200 (Proc. of Soc.). — [2]) Bull. soc. chim. **11**, 394—403 und Compt. rend. **118**, 286—288. — [3]) Compt. rend. **119**, 799—802. — [4]) Bull. soc. chim. **11**, 426—433, 486—491, 491—496, 610—618.

Digitized by Google

Isocampholsäure. Siedep. 180 bis 181° bei 65 mm Druck, $[\alpha]_D = +24°38'$, ist ein Nebenproduct bei der Darstellung der Campholsäure. Derselbe[1]).

Camphersäure. Camphersäureamid liefert mit 15 proc. Natronlauge das Natronsalz einer neuen Campheraminsäure (*β*-), aus welcher durch Erhitzen mit Acetylchlorid eine neue Cyanlauronsäure entsteht:

α-Campheraminsäure, $[\alpha]_D = +45°$, *α*-Cyanlauronsäure, Schmelzp. 146 bis 149°, $[\alpha]_D = +67°30'$,
β-Campheraminsäure, $[\alpha]_D = +60°$, *β*-Cyanlauronsäure, Schmelzp. 110 bis 113°, $[\alpha]_D = +18°12'$.
S. Hoogewerff und W. van Dorp[2]).

β-Campheraminsäure, $C_{10}H_{17}O_3N$, Schmelzp. 182 bis 183°. — *Dihydroaminocampholytische Säure*, $C_9H_{17}NO_2$, aus Campheraminsäure durch Bromiren, durch Destillation über Kalk entsteht das Anhydrid, $C_8H_{14}<\overset{CO}{NH}>$, Schmelzp. 188 bis 189°; Salpeterschwefelsäure bildet *Campholytsäure*, Siedep. 240 bis 243°. — *Aminolauronsäureanhydrid*, $C_8H_{14}<\overset{CO}{NH}>$, Schmelzpunkt 203°.
W. A. Noyes[3]).

Stereoisomerie der Camphersäuren.

Nach Aschan's Untersuchungen existiren im Ganzen *sechs* isomere Camphersäuren, nämlich *vier optisch active:* die gewöhnliche d-Camphersäure, die entsprechende l-Camphersäure aus Matricariacampher, die l-Isocamphersäure von Friedel, ihr optischer Antipode, die d-Isocamphersäure von Jungfleisch, ferner die zwei optisch inactiven Säuren, welche sich paarweise aus den obigen Verbindungen durch Racemisation zusammensetzen: die i-Camphersäure von Chautard und die i-Isocamphersäure von Jungfleisch. Umwandlungsversuche bewirken *nicht* den Uebergang in die optischen Antipoden bezw. in die racemischen Formen, sondern Umlagerung der Cis-Form in die Cis-Transform und umgekehrt, d. h. Uebergang von der Camphersäurereihe in die Isocamphersäurereihe und umgekehrt. — Bei der Umlagerung einer optisch activen Säure der einen Reihe bei höherer Tempe-

[1]) Compt. rend. 119, 278—280 und Bull. soc. chim. 11, 905—908. — [2]) Chem. Centralbl. 1894, I, S. 552—553. — [3]) Amer. Chem. Journ. 16, 307—311 und 500—511.

Digitized by Google

ratur und bei Gegenwart von Wasser entstehen immer ca. 50 Proc. derjenigen Säure der *anderen* Reihe (cis-trans oder cis), welche das der ursprünglichen Säure entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt: aus d-Camphersäure entsteht z. B. l-Isocamphersäure. Beim *trockenen* Erhitzen können die Säuren der Isocamphersäurereihe in die der Campersäurereihe verwandelt werden, aber nicht umgekehrt: z. B. Ueberführung der d-Isocamphersäure in das Anhydrid der l-Campersäure, und der i-Isocamphersäure in jenes der i-Campersäure. Aehnlich wirkt Bromirung: z. B. Ueberführung der d-Campersäure in linksdrehendes Bromcampersäureanhydrid und Verwandlung des letzteren mittelst Zinkstaub und Eisessig in mehr als 50 Proc. der Isosäure. Die Campersäure enthält somit *zwei* asymmetrische Kohlenstoffatome; die *optische* Isomerie fällt mit der geometrischen zusammen und vermittelst der leicht oder gar nicht eintretenden Anhydrisirbarkeit läfst sich die Reihenfolge der Atomgruppen um das asymmetrische Kohlenstoffatom herum bestimmen. — Die Anhydride der d- und l-Campersäure sind optisch von Interesse, da sie in *Chloroform*lösung bei ca. 20° ganz inactiv sind, in *Benzol*lösung aber bei derselben Temperatur eine deutliche Drehung aufweisen. Diese Thatsache ist eine Bestätigung der van't Hoff'schen[1]) Ansichten. O. Aschan[2]).

Oxydation der Campersäure. Bildung der Säure $C_8H_{12}O_5$, deren Dimethyläther bei 164 bis 165° siedet; durch Reduction entstehen zwei Säuren $C_8H_{12}O_4$, die eine vom Schmelzp. 88 bis 89°, die andere vom Schmelzp. 163 bis 164°. L. Balbiano[3]).

Einwirkung von geschmolzenem Kali auf *Campersäure.* Bildung von Propionsäure, Isobuttersäure und Pimelinsäure. A. W. Crofsley und W. H. Perkin jun.[4]).

Campersäureanhydrid. Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; aufser Phenylcampersäure, $C_{16}H_{20}O_3$, bilden sich deren Anhydrid, $C_{16}H_{18}O_2$, und eine Diphenylverbindung $C_{22}H_{24}O_2$. E. Burcker und C. Stabil[5]).

Camphorylhydroxylamin, $C_{30}H_{46}N_2O_{10}$, Schmelzp. 225 bis 226°, aus Hydroxylamin und Campersäureanhydrid. — *Campheramid.* Einwirkung von Kaliumhypobromit, Bildung des disubstituirten Harnstoffs, $C_8H_{14}\begin{cases}NH.CO\\ CO-NH\end{cases}$. G. Errera[6]).

---

[1]) cf. van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie, S. 73. — [2]) Ber. 27, 2001—2012. — [3]) Daselbst, S. 2133—2137. — [4]) Chem. News 69, 203. — [5]) Compt. rend. 119, 426—428. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, II, 336—350 u. 348—350.

Digitized by Google

Camphocarbonsäure liefert bei der Oxydation Campherchinon vom Schmelzp. 199°, aufserdem entsteht Camphersäure und deren Anhydrid. O. Aschan [1]).

Der aus *Bromcamphocarbonsäure* mittelst alkoholischem Kali gewonnene *Bromcampher*, $C_{10}H_{15}OBr$ (Schmelzp. 76°), zeigt bei 20° in 10proc. Lösung die specifische Drehung $[\alpha]_D = +140{,}5°$. Ein direct aus Campher und Brom dargestelltes Präparat zeigte $[\alpha]_D = +143{,}7°$. Anilin und Chinolin wirken nicht ein. Derselbe [2]).

Das specifische Drehungsvermögen des *neutralen Hydroxycamphocarbonsäurebenzylesters* (Siedep. 260 bis 290° bei 10 mm Druck), $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2-CO_2C_7H_7\\CO_2C_7H_7\end{matrix}$, beträgt in alkoholischer Lösung im 1 dcm-Rohr $[\alpha]_D = +35{,}5°$. Der saure Ester hat $[\alpha]_D = +52{,}02°$. *Camphocarbonsäuremethylester*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH-CO_2CH_3\\|\\CO\end{matrix}$ (Siedep. 155 bis 160° bei 20 mm Druck), hat $[\alpha]_D$ in Alkohol $= +61{,}9°$, das Methylderivat $[\alpha]_D = +17{,}25°$. Der Aethylester der *Methylcamphocarbonsäure* hat $[\alpha]_D = +13{,}8°$, durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung entsteht daraus Methylcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH-CH_3\\|\\CO\end{matrix}$, vom Schmelzpunkt 38° und $[\alpha]_D = +27{,}65°$. A. Minguin [3]).

Das Drehungsvermögen des *Benzylcyancampholats*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2-CN\\CO_2C_7H_7\end{matrix}$, in Toluol (1 dcm-Rohr) beträgt $[\alpha]_D = +43{,}8°$, durch Verseifung entsteht daraus Hydroxycamphocarbonsäure vom Schmelzp. 230 bis 232° und $[\alpha]_D = +60°$. *Cyancampholatphenylester* (Siedep. 265 bis 270° bei 40 mm) hat $[\alpha]_D$ in Alkohol $= +26{,}66°$, der β-Naphtylester $= +17{,}1°$. Die freie *Cyancampholsäure* hat $[\alpha]_D$ in Alkohol $= +64{,}41°$ (Na-Salz $= +52{,}47°$, Ba-Salz $= +67{,}4°$).

Das Drehungsvermögen der *Hydroxycamphocarbaminsäure*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2-CONH_2\\COOH\end{matrix}$ (Schmelzp. 205 bis 210°), ist in Alkohol $= +63{,}5°$. Es folgt die Beschreibung der Benzolazocyancampher und ihrer Derivate. Derselbe [4]).

---

[1]) Ber. 27, 1147—1149. — [2]) Daselbst, S. 1445—1446. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 2, 270—338. — [4]) Daselbst, S. 384—416.

Digitized by Google

Maticocampher, Laurineencampher.

Ueber die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisirten *Maticocampher*. Der Maticocampher bildet eines der wenigen Beispiele, bei welchen gleichzeitig in Krystallform und in Lösung optische Activität beobachtet ist. Im geschmolzenen Zustande tritt eine geringe Abnahme des Drehungsvermögens ein. Mit Berücksichtigung dieser Thatsache ist $[\alpha]_D$ bei $15^0 = -29{,}17^0$; in Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = -28\,73^0$. Hintze fand bei krystallisirtem Maticocampher für 1 mm Plattendicke im Mittel $-2{,}7^0$, also siebenmal so stark, wie im geschmolzenen Zustande. Aehnlich verhält sich der *Laurineencampher*, der im geschmolzenen Zustande im Drummond'schen Kalklichte $+ 70{,}33^0$ dreht (bei 100 mm Rohrlänge). In die genannte Classe von Körpern gehört noch das Strychninsulfat, $+ 6\,H_2O$. Das krystallisirte Kaliumlithiumsulfat zeigt krystallisirt Circularpolarisation. H. Traube[1]).

Sesquiterpene.

Caryophyllennitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, Schmelzp. 148 bis 149°, aus Nelkenöl. — *Caryophyllenalkohol*, Schmelzp. 95°. — *Patchoulialkohol*, $C_{15}H_{25}OH$, geht durch Wasserverlust in *Patchoulen*, $C_{15}H_{24}$, Siedep. 254 bis 256°, über. — *Champacol*, $C_{15}H_{26}O$, Siedep. 155 bis 165°, aus Champacaholz. O. Wallach und F. E. Tuttle[2]).

Bei der Oxydation von *Terpenen* und *ätherischen Oelen* durch Luft bildet sich ein Pech von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$, aus russischem Terpentinöl entsteht ein Oel $C_{10}H_{14}O$. C. T. Kingzett[3]).

Die *Abietinsäure*, $C_{19}H_{28}O_2$, Schmelzp. 153 bis 154°, aus verschiedenen amerikanischen Colophoniumsorten isolirt, krystallisirt monoklin-hemimorph und ist optisch activ; in alkoholischer Lösung ist im 1 dcm-Rohr $[\alpha]_D = -66{,}66^0$ (Haller $[\alpha]_D = -53$, Dietrich ± 48). Dextropimarsäure zeigt hingegen $[\alpha]_D = +59{,}2$, Lävopimarsäure $[\alpha]_D = 27{,}2^0$. L. Mach[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 22, 45—51 und 23, 582—583. — [2]) Ann. Chem., 279, 391—397. — [3]) Chem. News 69, 143. — [4]) Monatsh. Chem. 25 627—644.

Digitized by Google

Alkaloïdgruppe.

A. Ladenburg[1]) macht für das von ihm aufgefundene *Isoconiin*, das neben den drei durch die Theorie angezeigten Isomeren (d-, l- und r-) auftritt, die Hypothese, dafs es ein asymmetrisches Stickstoffatom enthalte, vermag aber nicht analog gebaute Körper nach den bekannten Methoden in ihre optischen Antipoden zu spalten. Hingegen gelingt es, einen analogen Körper in dem *Isopipecolin*[2]), das durch Zinkstaubdestillation des d-α-Pipecolinchlorhydrats entsteht, nach zwei Methoden zu erkennen und zu charakterisiren. $[\alpha]_D$ des Isopipecolins $= 25^0$.

Reines d-Coniin, $C_8H_{17}N$ (Siedep. 166 bis 167°), aus dem mehrfach umkrystallisirten Bitartrat regenerirt, besitzt das specifische Drehungsvermögen $\alpha_D = 15{,}6^0$. A. Ladenburg[3]).

Da ein von der Firma Merck bezogenes *Coniin* ein stärkeres Drehungsvermögen zeigte, als dieser Base nach den bisherigen Angaben zukommt, nämlich + 16,4° bei 19° im 0,992 dcm-Rohr, statt + 13,2°[4]) bei 20° im 1 dcm-Rohr, wurde eine Beimengung vermuthet, welche sich auch, wie aus den optischen Daten hervorgeht, beim Fractioniren in den höher siedenden Fractionen anreicherte. Die Trennung erfolgte zunächst mit Hülfe des Coniinbitartrats: das aus dem Filtrat von letzterem frei gemachte Basengemenge wurde in das salzsaure Salz verwandelt und mittelst der Nitrosoverbindung vom Coniin befreit. Aus der wässerigen Lösung liefs sich dann *n-Methylconiin*[5]) (Schmelzp. 173 bis 174°, bei 757 mm Druck) isoliren, dessen specifische Drehung sich zu $[\alpha]_D^{24,3} = + 81{,}33^0$ ergab, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung am synthetischen Product. Das Merck'sche Coniin bestand also aus etwa 95 Proc. reinem Rechtsconiin und 5 Proc. n-Methylconiin. R. Wolffenstein[6]).

Das Platindoppelsalz des reinen *Rechtsconiins*, $C_{16}H_{36}N_2PtCl_6$, ist in Aether-Alkohol sehr schwer löslich. Da aber hierauf die Trennung des Ladenburg'schen *Isoconiins* beruht, so enthält letzteres, wie auch aus den krystallographischen Daten des Platindoppelsalzes hervorgeht, noch Rechtsconiin. Reines Isoconiin besitzt daher wohl noch ein geringeres Drehungsvermögen als $[\alpha]_D = + 8{,}19^0$. Derselbe[7]).

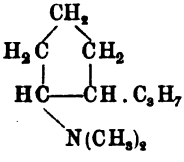
---

[1]) Ber. 27, 853—858. — [2]) Daselbst 26, 854. — [3]) Daselbst 27, 858—859. — [4]) Ladenburg, Ber. 27, 858. — [5]) Vergl. Passon, Ber. 24, 1678. — [6]) Ber. 27, 2611—2615. — [7]) Daselbst, S. 2615—2621.

Digitized by Google

Ueber das Vorkommen von *Coniin* in Sambucus nigra. G. de Sanctis[1]).

Gelegentlich der Versuche zur gegenseitigen Umwandlung des Dimethylpyrrolidins und des Dimethylpiperidins wird mitgetheilt, daſs das *Dimethylconiin* die specifische Drehung $[\alpha]_D = 17{,}04^0$ aufweist, während Coniin $[\alpha]_D = 11{,}06^0$ zeigt. Dies läſst sich nur mit folgender Formel des Dimethylconiins vereinen:



Bei der Umwandlung von *l-Pipecolin* in das zugehörige *Dimethylpipecolin* erwies sich das letztere als optisch activ und zeigte einen Drehungswinkel von — 2,63°. Es enthält demnach, wie das Dimethylconiin, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Das Chlorojodür dreht die Polarisationsebene des Lichtes um 1° nach rechts. A. Ladenburg[2]).

Reines *Dimethylpiperidin* läſst sich mit Hülfe des Bitartrats *nicht* in optisch active Componenten spalten, da die Activität *stets* von der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms abhängt. Derselbe, M. Mugdan und O. Brzostovicz[3]).

Das *d-α-Pipecolin* läſst sich durch Umkrystallisiren seines Bitartrats bis zum constanten Schmelzpunkte auf das constante specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 36{,}9^0$, $37{,}29^0$ und $37{,}2^0$ bringen. A. Ladenburg[4]).

d-v-Methyl-α-pipecolin (Schmelzp. 128 bis 131°) besitzt das specifische Drehungsvermögen $\alpha_D = + 64{,}99^0$, während für l-v-Methyl-α-pipecolin $\alpha_D = - 33{,}6^0$ ist. Derselbe[5]).

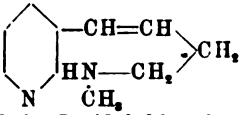
Spaltung des *β-Pipecolins* und *Tetrahydrochinaldins* in ihre optischen Isomeren. Das β-Pipecolin wurde nach der von Ladenburg verbesserten Methode Zanoni's rein dargestellt und mit Hülfe des Bitartrats bei gewöhnlicher Temperatur gespalten. Aus dem monoklin-hemimorph krystallisirenden Bitartrat wurde das reine l-Pipecolin vom Siedep. 124° abgeschieden: $[\alpha]_D^{25^0} = - 3{,}98^0$. Ebenso erfolgte die Spaltung des reinen Tetrahydrochinaldins, Siedep. 250° corr., specif. Gew. bei $16^0 = 1{,}042$. Aus dem ebenfalls hemimorph-monoklin krystallisirenden Bitartrat wurde das r-Tetrahydrochinaldin abgeschieden. $[\alpha]_D^{16^0} = + 55^0\ 99'$. Derselbe[6]).

Nicotin. $C_{10}H_{14}N_2$, *Metanicotin* (Siedep. 275 bis 278°), aus Nicotin durch Benzoylirung und successive Abspaltung von Salz-

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 3, II, 373—376. — [2]) Ann. Chem. 279, 344—366. — [3]) Daselbst, S. 365—366. — [4]) Daselbst, S. 3063. — [5]) Daselbst, S. 855. — [6]) Ber. 27, 75—78.

Digitized by Google

säure und Benzoylchlorid, enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr



Methyl-β-Pyridyl-δ-butylenamin

und ist daher zum Unterschiede vom Nicotin *optisch inactiv*. A. Pinner[1]).

Das *Benzoylchloridnicotin* polarisirt in alkoholischer Lösung schwach nach links: $[\alpha]_D = -4{,}7^0$. Das *Cotinin* ist in wässeriger Lösung linksdrehend: $[\alpha]_D = -56^0$; das *Dibromcotinin* ist in 10 proc. alkoholischer Lösung rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +95{,}5$; das Dibromticonin ist ebenfalls rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +13{,}6$ bei ca. 20° C. Derselbe[2]).

Aconitin, $C_{31}H_{41}NO_{10}$. Das Hydrobromid des *Pyraconitins* — durch Abspalten von Essigsäure aus Aconitin — ist linksdrehend: in wässeriger Lösung ist im 2 dcm-Rohr $[\alpha]_D = -46{,}8^0$. Das Pyraconin, $C_{24}H_{37}NO_9$ — aus Pyraconitin durch Hydrolyse und Abspaltung von Benzoësäure — ist in wässeriger Lösung linksdrehend: im 2 dcm-Rohr ist $[\alpha]_D = -90{,}99^0$. Das Hydrochlorid dieser Base zeigt $[\alpha]_D = -102{,}07^0$. Im Unterschiede vom Aconitin, Isaconitin und Aconin besitzen Pyraconin und seine Salze dasselbe optische Vorzeichen. W. R. Dunstan und F. H. Carr[3]).

Cinchonin. $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_9Br$. Das Bromhydrat des Isobutylcinchonins schmilzt wasserfrei bei 176° und hat $[\alpha]_D$ in wässeriger Lösung $= +125{,}0^0$. F. Vial[4]).

Das Drehungsvermögen eines neuen isomeren Cinchonins (Schmelzp. 150°) — d-Cinchonin — beträgt in alkoholischer Lösung bei 17° $[\alpha]_D = +125{,}2^0$; d-Cinchonin + 2 HCl $= +176{,}9^0$, + 4 HCl $= +178{,}2^0$. Das β-Oxycinchonin durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Cinchonin gewonnen zeigt $[\alpha]_D = +188{,}8^0$. Schmelzp. 273°. E. Jungfleisch und E. Léger[5]).

Das Cinchonifin, ein Isomeres des Cinchonins, erhalten durch Erhitzen von Cinchonin mit Schwefelsäure auf 120°, schwer löslich in Aether und 50 proc. Alkohol, Schmelzp. 273,6°, hat $[\alpha]_D = +201{,}4^0$ in alkoholischer Lösung. Die Drehung nimmt

[1]) Ber. 27, 1057. — [2]) Daselbst, S. 2861—2869. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 179—180. — [4]) Journ. de Ph. et de Chim. [5] 30, 52. — [5]) Compt. rend. 118, 31 und 119, 1268—1270.

Digitized by Google

mit der Concentration zu: in 1 proc. Lösung mit 2 HCl ist $[\alpha]_D = +228{,}9^0$, mit 4 HCl $+226{,}3^0$, in 1,5 proc. Lösung mit 2 HCl $= +225{,}13^0$. Dieselben[1]).

$C_{19}H_{12}N_2O$. Ueber das Verhalten von Hydrojodcinchonin gegen Wasser. G. Pum[2]).

Ueber die mikrochemische Prüfung des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins. H. Behrens[3]).

Ueber neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Aethyljodid. J. Skraup und F. Konek v. Norwall[4]).

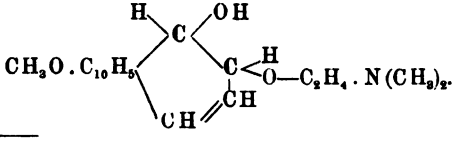
$C_{23}H_{26}N_2O_4 . CH_3J$. Ueber ein isomeres Jodmethyl-*Brucin*. Ed. Lippmann[5]).

Ueber ein Polysulfhydrat des Brucins. O. Doebner[6]).

Morphin. $C_{19}H_{23}NO_3$. Die beiden Methylisomorphimethine, α und β, von denen das letztere nach dem Erhitzen von α mit Essigsäureanhydrid zurückgewonnen wird, sind *optisch isomere* Verbindungen, aber *keine* optischen *Antipoden*:

α-Methylmorphimethin	β-Methylmorphimethin
Nadeln, Schmp. 118,5°: $[\alpha]_D^{17} = -212$, schwer lösl. in Aether (c = 2,13).	Nicht krystallisirt $[\alpha]_D^{17} = +437{,}3$, leicht löslich in Aether (c=3,746).
Jodmethylat: $[\alpha]_D^{17} = -94{,}56$, in 99 proc. Alkohol (c = 1,4).	Jodmethylat: $[\alpha]_D^{17} = +227{,}45$ (c = 1,248), in 99 proc. Alkohol.
Acetylderivat, Schmelzp. 66°: $[\alpha]_D^{17} = -96{,}3$ (c = 2,698).	Acetylderivat, nicht krystallisirt: $[\alpha]_D^{17} = +413{,}9$ (c = 0,798).
Jodmethylat des Acetylderivats: Schmelzp. 207°, $[\alpha]_D^{17} = -73{,}87$ (c = 0,586).	Jodmethylat des Acetylderivats: amorph. $[\alpha]_D^{17} = +257{,}6$ (=0,59).

Das Methylmorphimethin enthält deswegen wahrscheinlich *zwei asymmetrische Kohlenstoffatome*, so dafs die Umwandlung des α-Körpers in die β-Verbindung der Umlagerung[7]) von δ-Mannonsäure in δ-Gluconsäure analog ist. Dies läfst sich durch folgende Constitutionsformel ausdrücken:



L. Knorr[8]).

[1]) Compt. rend. 118, 536—538. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 446—452. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 1—12. — [4]) Monatsh. Chem. 15, 37—52 und 433—436. — [5]) Daselbst, S. 116—117. — [6]) Arch. Pharm. 232, 693. — [7]) Ber. 23, 800. — [8]) Daselbst 27, 1144—1150.

Digitized by Google

Das *Laudanidin*, $C_{20}H_{25}NO_4$, vom *Laudanin* durch fractionirte Krystallisation der Chlorhydrate getrennt, erweist sich in Chloroformlösung als optisch activ: $[\alpha]_D = -87{,}8^0$ (Laudanin $[\alpha]_D = 0$), besitzt dieselbe Zusammensetzung. O. Hesse, Beitrag zur Kenntnifs der Opiumalkaloïde[1]).

Ueber *Corydalin III*, Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ueber Corydalin IV. Die specifische Rotation des Corydalins beträgt $[\alpha]_D = +311^0$, dasselbe gehört zur Classe des Papaverins, Narcotins und Hydrastins, welche einen Isochinolin- und einen Benzolring enthalten. J. J. Dobbie und A. Lauder[2]).

Aus dem käuflichen *Corydalin* läfst sich nach zwei Methoden ein neues Alkaloid — das *Corybulbin* — isoliren; dasselbe ist in Chloroformlösung rechtsdrehend. Das Hydrochlorid, das Sulfat, das Chloroplatinat und das Jodmethylat sind charakteristische Salze. Dieselben[3]).

Das *Dicodeïnäthylenbromid*, $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2$, dreht in wässeriger Lösung im 2 dcm-Rohre nach links: $[\alpha]_D^{20} = -97{,}06^0$, Schmelzp. 177 bis 179°, Krystallsystem rhombisch. W. Göhlich[4]).

i-Scopolaminhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr$, hat in wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{14,5^0} = 0{,}44^0$, das gewöhnliche Scopolaminhydrobromid hingegen bei gleicher Concentration $[\alpha]_D = -25^0\ 43'$. E. Schmidt[5]).

Das in den Samen von Sophora tomentosa vorkommende Alkaloid *Sophorin* ist identisch mit dem in Cytisus laburnum und in verschiedenen Ulexarten vorhandenen *Cytisin*. Das reine Alkaloid vom Schmelzp. 152 bis 153° zeigt die specifische Drehung $[\alpha]_D = 93{,}32^0$. P. C. Plugge[6]).

Cytisinnitrat hat $[\alpha]_D = 93^0\ 26'$. Auch die Methylderivate des Sophorins und Cytisins sind gleich stark activ: $[\alpha]_D = -81^0$. Derselbe[7]).

Cytisin-d-tartrat und *Ulexin*-d-tartrat sind nach Stange's Untersuchungen krystallographisch identisch. A. Partheil[8]).

Untersuchungen über das *Vellosin*, $C_{23}H_{28}N_2O_4$, ein Alkaloid aus der Pereirorinde. I. Vellosin. Drehungsvermögen im 2 dcm-Rohr bei 20° in Chloroformlösung: $[\alpha]_D = +22{,}8^0$. II. Apovellosin aus 2 Mol. Vellosin durch Wasserabspaltung entstanden.

---

[1]) Ann. Chem. **284**, 208—214. — [2]) Chem. News **69**, 34—35 u. 288 (Proc. of Soc.). — [3]) Chem. News **70**, 287—288 (Proc. of Soc.). — [4]) Arch. Pharm. **232**, 157. — [5]) Daselbst, S. 436. — [6]) Nederl. Tijdschr. v. Pharmacie, Chemie, Toxikologie **6**, 291. — [7]) Arch. Pharm. **232**, 449 u. 455. — [8]) Daselbst, S. 166.

Digitized by Google

III. Apovellosolbromhydrat. IV. Apovellosidin aus Apovellosin durch Kalilauge. M. Freund und C. Fauvet[1]).

Zur Kenntnifs der *Tropeïne*, des *Pauçins*, der *Scopoleïne* und des *Quassols*. Letzteres, ein Begleiter des Quassins, wird aus dem Rohquassin durch Aether extrahirt, Schmelzp. 149 bis 151°. $[\alpha]_D$ in Aether und Chloroform = — 42,6°, in Chloroform allein = — 46°. Wahrscheinliche Formel $C_{40}H_{70}O + H_2O$. E. Merck[2]).

III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper

von C. A. Bischoff.

Allgemeines.

C. T. Blanshard[3]) suchte zu zeigen, dafs *Allotrope* und *Isomere* analog sind. An einzelnen Eigenschaften der ersteren führt er den Vergleich mit organischen Isomeren durch, wobei allerdings nur die Verhältnisse der specifischen Wärme discutabel erscheinen.

Ad. Claus[4]): „Ueber Stereoisomerie und die sogenannte stereochemische Isomerie". (Kritische Beleuchtung des Aufsatzes von V. Meyer[5]) über die „Grundzüge der Stereochemie". Schlufssatz: Aus all' dem Gesagten ergiebt sich der Totaleindruck: dafs die Stereochemie der Hantzsch-Meyer'schen Richtung gegenwärtig der Hauptsache nach „abgewirthschaftet" hat) (Sic!).

Ad. Claus[6]): Ueber die Constitution des Benzols.

Ad. Claus: Die sogenannte Stereochemie des Stickstoffs und J. H. van't Hoff[7]).

N. Kurnakow[8]) discutirt gelegentlich seiner Arbeit „Ueber zusammengesetzte Metallbasen" u. A. auch die Theorie von Werner (Ber. **10**, 693) und nennt es ein besonderes Verdienst derselben, dafs mit ihr stereochemische Betrachtungen in den Fällen der Isomerie der zusammengesetzten Metallbasen einge-

[1]) Ann. Chem. **284**, 247—267. — [2]) Ber. über das Jahr 1894, S. 7—20. — [3]) Chem. News **70**, 295. — [4]) J. pr. Chem. **49**, 445—465. — [5]) Chemikerzeit. **17**, 1869. — [6]) J. pr. Chem. **49**, 505—524. — [7]) Daselbst **50**, 567—576. — [8]) J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 693—746.

Digitized by Google

führt seien. Der Autor meint jedoch, dafs die Theorie keine genügende Erklärung der Ursachen gäbe, warum das Wasser, das Ammoniak etc. so verschiedene Eigenschaften in den zusammengesetzten Verbindungen zeigen, ferner vermisst er eine bestimmte Erklärung über die Bindungsverhältnisse von NH_3 und H_2O in den complexen Radicalen. — Vergleiche weiter über die Werner'sche Theorie: S. M. Jörgensen[1]): Bemerkungen zur Abhandlung Werner's[2]).

E. Fischer und H. Thierfelder. Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen[3]). Von allgemeiner Bedeutung ist die Ansicht der Autoren, dafs der *geometrische* Bau der verschiedenen Eiweifssubstanzen, da sie optisch activ sind und aus den Kohlehydraten der Pflanze synthetisch entstehen, was die Asymmetrie anbetrifft, im Wesentlichen dem der natürlichen Hexosen ähnlich ist. Bei dieser Annahme wäre es nicht schwer zu verstehen, „dafs die Hefezellen mit ihrem asymmetrisch geformten Agens nur in die Zuckerarten eingreifen und gährungserregend wirken können, deren Geometrie nicht zu weit von derjenigen des Traubenzuckers abweicht".

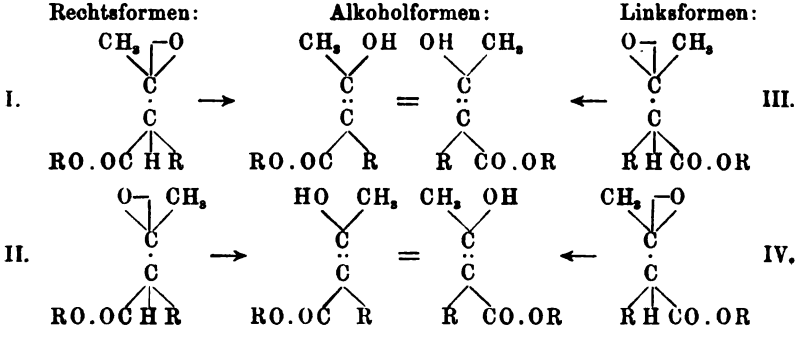
E. Fischer: Einfluſs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme[4]). Die Beobachtungen beweisen principiell, dafs die Enzyme bezüglich der Configuration ihrer Angriffsobjecte ebenso wählerisch sind, wie die Hefe und andere Mikroorganismen. Die Analogie beider Phänomene erscheint in diesem Punkte so vollkommen, dafs man für sie die gleiche Ursache annehmen darf. Die oben geschilderte Auffassung wird demnach dahin erörtert, „dafs nur bei ähnlichem geometrischem Bau diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist". Enzyme und Glucosid müssen wie Schlofs und Schlüssel zu einander passen, um eine chemische Wirkung auf einander ausüben zu können. Diese Vorstellung hat an Wahrscheinlichkeit und an Werth für die stereochemische Forschung gewonnen, nachdem die Erscheinung selbst aus dem biologischen (Hefen) auf das rein chemische (Enzyme) Gebiet verlegt ist. Besonders bedeutungsvoll aber ist diese Erkenntnifs dafür, dafs der früher vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen Thätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agentien in Bezug auf molekulare Asymmetrie thatsächlich nicht besteht. Denn hier-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 302, 316—330. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 506. — [3]) Ber. 27, 2031—2037. — [4]) Daselbst, S. 2985—2993.

Digitized by Google

durch wird die insbesondere von Berzelius, Liebig u. A. so häufig betonte Analogie der „lebenden und leblosen Fermente“ in einem nicht unwesentlichen Punkte wieder hergestellt.

L. Knorr und F. Haber: „Ueber die Constitution des Diacetbernsteinsäureesters“ [1]) äufsern sich über die Complication, welche dieser Körper in Bezug auf Stereoisomerie und Tautomerie bietet, dahin, dafs man eventuell vier Oscillationsgrenzphasen anzunehmen hat: die linksdrehende und rechtsdrehende Ketoform und die fumaroïde und maleïnoïde Oxycrotonsäureform. Am Modell wird ersichtlich, dafs jede der beiden Ketoformen in jede der beiden Alkoholformen übergehen kann und umgekehrt, so dafs keine dauernd bestehen kann:



Die Geschwindigkeit der Atombewegung in derartigen tautomeren Verbindungen halten die Autoren im Vergleich zu der Reactionsgeschwindigkeit für so grofs, dafs man ohne Fehler annehmen kann, eine derartige Molekel werde sich bei Reactionen so verhalten, als ob ihr gleichzeitig alle Formen zukämen. Wird für den labilen Wasserstoff ein anderer Rest substituirt, so soll es vom „mehr positiven oder negativen“ Charakter des letzteren abhängen, ob er sich am Kohlenstoff oder Sauerstoff fixirt. *Isomere* Formen sollen daher nur denkbar sein, wenn in den Ketoformen in Folge der Oscillationen die Drehung um die Axe: $\diagdown C—C \diagup$ aufgehoben sein sollte, so dafs ein Uebergang der beiden Rechts- oder Linksformenpaare *unter einander* (I zu II; III zu IV) nicht spontan stattfände. Nach der Laar'schen Hypothese müfsten der Diacetbernsteinsäure sechs Grenzphasen der intramolekularen Atombewegung zugeschrieben werden. Diese

[1]) Ber. 28, 1151—1167.

Digitized by Google

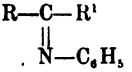
Säure wurde nun in *zwei* Formen beobachtet, während der primär gebildete Ester derselben nur in einer Form auftrat.

L. Knorr. „Untersuchungen in der Pyrazolreihe; I. Ueber die Constitution des Pyrazols“ [1]). — Bei Begründung der symmetrischen „Methylen“-Formel des Pyrazols, $H_2C\begin{cases}CH=N\\ CH=N\end{cases}$, stellt der Autor die Hypothese auf, dafs analog der Identität der 1- 2- und 1- 6-Disubstitutionsproducte des Benzols 3- und 5-Methylpyrazol identisch sind in Folge „intramolekularer Atombewegung“. Beide Formen stellen Phasen der Atombewegung dar, so dafs hier die Isomerie der Tautomerie Platz macht. Von den entwickelten „Oscillationshypothesen“ hält der Autor vorläufig die dem Ausdrucke $H.C<\begin{matrix}H\\ N—N\\ CH\end{matrix}>C.H$ entsprechende für die wahrscheinlichste und discutirt in diesem Sinne die zwischen Benzol und Pyrazol existirende Aehnlichkeit. Daran schliefst sich eine Hypothese über die Valenz und die Configuration des Kohlenstoffatoms. Unter *„Berührung“* will der Verfasser nur *„möglichste Annäherung“* verstanden wissen. Die *„gebundenen Valenzkörper“* hat man sich nicht starr in ihrer Gleichgewichtslage *verharrend* vorzustellen, sondern innerhalb dieser Gleichgewichtslage *bewegt*. Die *„Valenzen“* sind bedingt durch die Gliederung der Atome in besondere räumlich gesonderte Massen: „Valenzkörper“. Jeder Valenzkörper soll die Fähigkeit besitzen, andere Valenzkörper anzuziehen und durch diese Anziehung festzuhalten. So viele Valenzkörper ein Atom besitzt, so viele Valenzeinheiten kommen ihm zu. Die Werthigkeit ist bestimmt durch die relative Anzahl der in einem Atom vorhandenen Valenzkörper. Die Bindungen kommen zu Stande durch Berührung von Valenzkörpern. Im Kohlenstoffatom müssen die Valenzkörper gleichwerthig und gleichmäfsig im Raume gruppirt sein. Stellt man dieselben im Modell durch Kugeln dar, so ist das Kohlenstoffatom durch einen Kugelhaufen von vier gleichen in den Ecken eines Tetraëders gelegenen Kugeln darzustellen. An die Stelle der bisherigen Ansichten, dafs die Valenzen „gerichtete Kräfte“ oder „gerichtete Massen“ seien, soll mithin die Vorstellung vom Valenz*körper* treten. Aus diesem Begriff entwickeln sich nun bestimmte Vorstellungen über die Bewegungsart der Atome in der Molekel. Wenn die Entfernung der mit

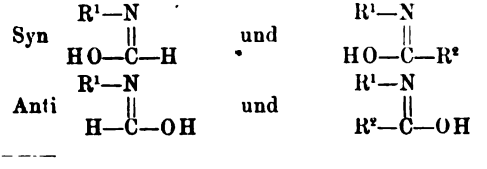
[1]) Ann. Chem. **279**, 188—256.

Digitized by Google

einander in Bindung getretenen Valenzkörper sich nicht oder nur unerheblich verändert, kann die Bewegung zweier *einfach* gebundener Atome im einfachsten Falle in der Rotation um die Axen bestehen, welche die Schwerpunkte mit den Berührungspunkten verbinden. Diese Rotation wird im Allgemeinen begleitet sein müssen von Schwankungen der Rotationsaxen, welche den Kreiselschwankungen vergleichbar sein dürften. Die Bahn der Atomschwerpunkte wird kreisförmig, elliptisch oder eine verschlungene Figur sein können. Ihre Form wird vor Allem durch die Natur (Masse) der Substituenten und die dadurch veranlafste Verschiebung des Schwerpunktes bestimmt sein. Bei *doppelt* gebundenen Atomen ist eine Rotation um die Verbindungslinie der Schwerpunkte in entgegengesetztem Sinne ausgeschlossen: es sind also lediglich dem Flügelschlag vergleichbare Schwankungen um die Axe, welche die Berührungspunkte der Valenzkörper verbindet, denkbar (vergl. hierzu den Begriff Zd. Skraup's „Wälzen der Atome") [1]). — *Dreifach* gebundene Atome müssen unter der oben gemachten Voraussetzung als *starres* System gedacht werden. Wie durch die Annahme von „Oscillationsstöfsen" der Valenzkörper Bindungslockerungen, allmähliche Entfernungen der Atome, Oscillationen oder Rotationen derselben und damit einmalige oder periodische Dislocationen des Systems entstehen, kann ohne Wiedergabe der im Original enthaltenen Modellzeichnungen hier nicht weiter aus einander gesetzt werden. Es werden schliefslich die gewonnenen Bilder auf das Benzol und das Pyrazol übertragen.

L. Simon [2]) weist nach, dafs von dem Typus  stereomere Formen *nicht* existiren.

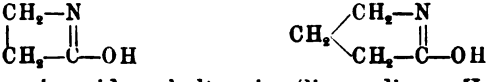
J. B. Cohen [3]). Ueber die Constitution der Säureamide. — Der Autor wendet die Hantzsch-Werner'sche Theorie der Oxime, Diazo- (s. u.) und Diazoamidokörper in der Weise auf die Säureamide an, dafs er sich folgende Configurationen construirt:



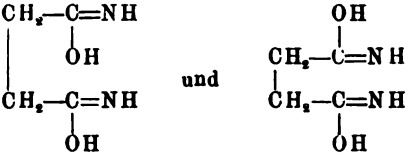
[1]) Monatsh. Chem. 12, 146. — [2]) Compt. rend. 118, 1345. — [3]) Chem. News 70, 100—101.

Digitized by Google

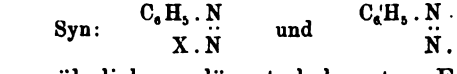
Jene Säureamide, welche Silberverbindungen geben und in Prismen krystallisiren, sollen der *Anti*reihe, jene, welche keine Silberverbindungen geben und in Tafeln krystallisiren, sollen der *Syn*-reihe angehören. Zur ersteren gehören alle vom Ammoniak oder von fetten Aminen, zur letzteren die von aromatischen Aminen derivirenden. Nur Formanilid soll eine Ausnahme machen. Im Anthranil, Oxindol und Hydrocarbostyril liegen innere Amide vor, deren Hydroxylgruppen die Anticonfiguration einnehmen. Dasselbe Princip soll auf jene Ringe der Fettkörper angewendet werden, welche beständige Silberverbindungen geben, z. B.:



Die beiden Succinamide erhalten im Sinne dieser Hypothese die Configurationen:



A. Hantzsch. Ueber Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der „Isodiazokörper“ [1]). — Der Verfasser gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Es bestehen zwei structuridentische Formen von Diazoverbindungen; dieselben entsprechen beide der bekannten Structurformel $C_6H_5.N:N.X$. — 2. a) Diese beiden Diazoverbindungen sind stereoisomer im Sinne der Raumformeln:

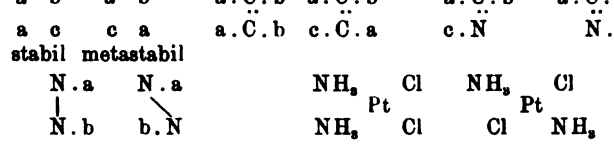


b) Die gewöhnlichen, längst bekannten Formen gehören der „Syn“-Reihe an; als „Anti“-Verbindungen sind die mit ersteren als structuridentisch nachgewiesenen Diazokörper — im Wesentlichen mit den sogen. Isodiazoverbindungen identisch — zu betrachten. — 3. Es giebt unzweifelhaft „Isodiazoderivate“ von der Formel $C_6H_5.N:N.X$ bezw. $C_6H_5.N:N.OX$. Die freien Isodiazohydrate, welche E. Bamberger, C. Schraube und C. Schmidt [2]) entdeckt haben, sind „höchst wahrscheinlich“ nicht, wie diese Forscher glauben, Nitrosamine: $C_6H_5 \cdot NH.NO$, sondern Antidiazohydrate, $C_6H_5.N(:N.OH)$. Die Nitrosaminformel soll nur die

[1]) Ber. 27, 1702—1725. — [2]) Daselbst, S. 522.

Digitized by Google

Bedeutung einer „Nebenform“ haben, im Sinne der Tautomerie. Bei der Ableitung der „Beweise“ für die Richtigkeit obiger Sätze wird dann folgendes allgemeine Gesetz formulirt: „Salze einer tautomeren Substanz bestehen ebenso wenig als diese Substanz selbst in zwei structurisomeren Formen. Eine allfällig aufgefundene Verschiedenheit derartiger Verbindungen ist auf Stereoisomerie zurückzuführen.“ Es wird ferner die in Frage stehende Isomerie mit der des Aethylen- und Oximtypus sowie den Werner'schen anorganischen Isomerien verglichen:

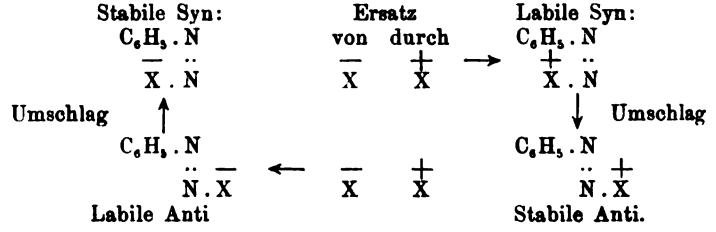


Die Configurationsbestimmung soll bei den Syn- und Antidiazokörpern erfolgen: 1. Durch die Kuppelungsfähigkeit (Farbstoffbildung), welche den *Syn*formen eigen ist; 2. durch intramolekularen Zerfall, welcher bei den Synformen dem Schema I, bei den Antiformen dem Schema II entspricht:

Auch die Explosibilität soll zur Configurationsbestimmung herangezogen werden. Danach werden nun unterschieden als *Syn*diazoverbindungen alle Salze der Diazoverbindungen mit Mineralsäuren; das aus saurer Lösung primär gebildete „Diazobenzolhydrat“, welches in Form von Metallsalzen (K, Ag) fixirt worden ist; die aus derselben Lösung primär entstehenden Diazoamidoverbindungen und Salze der Benzoldiazosulfosäure. *Anti*diazoverbindungen: „Isodiazobenzolhydrat“ (ebenso wie die Synform nur in Salzen bekannt); die im freien Zustande existirenden Hydrate des p-Nitrodiazobenzols, des Diazo-β-naphtalins (bisher als Nitrosamin aufgefafst); der von Pechmann aus Nitrodiazobenzolsilber gewonnene Methyläther und wahrscheinlich alle analog gewonnenen Sauerstoffäther der „Isoreihe“; die gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen und die stabilen Salze der Benzoldiazosulfosäure. Die *Anti*reihe[1]) umfafst die alkalistabilen, die *Syn*reihe die säurestabilen Formen. Die *Configurationsänderungen* werden durch folgendes Schema veranschaulicht:

[1]) Ber. 27, 1722, 1866.

Digitized by Google



Schliefslich wird auf die Möglichkeit, stereoisomere Azokörper aufzufinden, hingewiesen und die Isomerie der von J. T. Hewitt[1]) beobachteten zwei Modificationen des o-Chlorbenzolazophenols im Sinne der Formeln

$$Cl.C_6H_4.N \quad \text{und} \quad Cl.C_6H_4.N$$
$$HO.C_6H_4.N \qquad\qquad N.C_6H_4.OH$$

gedeutet.

Am Schlusse einer Besprechung der Constitution der Diazobenzolsäure[2]) weist A. Hantzsch darauf hin, dafs man Umsetzungen structurchemisch überhaupt nicht erklären, sondern dafs man nur den Anfangs- und Endzustand eines Systems mit Structurformeln formuliren kann. Selbst diese Möglichkeit wird aber in dem Mafse geringer, als man sich vom Gebiete der Kohlenstoffverbindungen entfernt und zur Chemie des Stickstoffs übergeht.

A. Hantzsch. Ueber stereoisomere Diazoamidoverbindungen[3]). Den beiden Typen:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} C_6H_5.N \\ N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

entsprechen I. Syndiazoamidobenzol = Benzolsyndiazoanilid und II. Antidiazoamidobenzol = Benzolantidiazoanilid. Der Classe II (Anti) gehören die stabileren, längst bekannten Diazoamidoverbindungen an, die nicht kuppeln und sich nicht unter Abstofsung von molekularem Stickstoff zersetzen. Die Classe I (Syn) umfafst die neu entdeckten Diazoamidoverbindungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_7H_7.N \\ C_7H_7.NH.N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Br.C_6H_4.N \\ Br.C_6H_4.NH.N \end{matrix}$$

Sie geben direct z. B. mit alkalischem β-Naphtol Azofarbstoffe, zerfallen leicht unter Stickstoffabgabe, sind explosiv. Als labilere Formen können sie in die stabileren Antiverbindungen übergeführt werden, z. B. durch Berührung mit alkalischen Substanzen.

[1]) Ber. 26, 2975. — [2]) Daselbst 27, 1731. — [3]) Daselbst, S. 1857—1865.

Digitized by Google

Derselbe. Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Configuration von Diazoäthern [1]). — Der Verfasser erkennt zunächst an, dafs, wie E. Bamberger [2]) dargethan hat, die oben aufgeführten „stereoisomeren Diazoverbindungen" keine sind, sondern sich als identisch mit H. v. Pechmann's Bisdiazoamidoverbindungen erwiesen haben und wendet sich dann gegen die von E. Bamberger (s. u.) ausgeübte Kritik in Bezug auf die Configuration des Pechmann'schen Nitrodiazobenzolmethyläthers, der seiner Entstehung und seinem Verhalten nach der *Anti*reihe angehören soll. Hinsichtlich der Fähigkeit, *Farbstoffe* zu bilden, sollen sich stereoisomere Verbindungen nicht principiell, wohl aber graduell sehr bedeutend unterscheiden: Synverbindungen kuppeln direct, Antikörper kuppeln mit der Lösung eines Phenols in Alkali gleichfalls, aber langsam.

Derselbe. Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfonsäuren [3]). — Die Ergebnisse der Untersuchung, deren Einzelheiten bei den betreffenden Verbindungen erwähnt werden sollen, lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: Die isomeren Salze $R.N_2.SO_3.Me$ sind beide diazosulfonsaure Salze $R.N:N.SO_3.Me$ und sind structuridentisch. Ihnen analog in der Art der Isomerie sind die Hydrate RN_2OH bezw. ihre Metallverbindungen. Nur durch Annahme von Stereoisomerie [4]) läfst sich die Verschiedenheit und das Verhalten völlig befriedigend erklären. — Es wird ferner der Syndiazocomplex für metallähnlich, der Antidiazocomplex für metalloïdähnlich erklärt und zwar auf Grund der Ionenspaltungen, die aus den Erstarrungspunkten der Lösungen ableitbar sind.

E. Bamberger. Ueber Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper [5]). — Der Autor wendet sich gegen die im Vorstehenden referirte Abhandlung von A. Hantzsch [6]) und findet, dafs nicht der mindeste Beweis für die Existenz von Isodiazokörpern der Formel $C_6H_5.N:N.X$ oder gar $C_6H_5.N:N.O.X$ erbracht ist, dafs namentlich auch die Structuridentität der Kaliumsalze der Diazobenzolsulfonsäure nicht bewiesen sei und für diese die *Structur*isomerie im Sinne der Formeln: $C_6H_5.N:N.O.SO_2K$ (Hantzsch's „Syn"salz); $C_6H_5.N:N.SO_3K$ (Fischer's Salz, nach Hantzsch „Anti") mit den

[1]) Ber. 27, 2968—2975. — [2]) Daselbst, S. 2582 ff., vergl. unten. — [3]) Daselbst, S. 3527—3547. — [4]) Vergl. A. Angeli, Accad. dei Lincei Rend. [5] 3. 75. — [5]) Ber. 27, 2582—2595. — [6]) Daselbst, S. 1702—1729.

Digitized by Google

Thatsachen durchaus vereinbar sei. Ebenso wird für das Diazobenzolhydrat die Structurisomerie durch die Typen $C_6H_5.N:N.OH$ und $C_6H_5.NH.NO$ zum Ausdruck gebracht.

Derselbe. Ueber die „stereoisomeren Diazoamidoverbindungen" von A. Hantzsch[1]). — Es wird der Nachweis erbracht, dafs die (s. o.) Identität des raumisomeren Diazoamidobenzols mit dem von H. v. Pechmann und L. Frobenius[2]) dargestellten Bisdiazobenzolanilid, $(C_6H_5N_2)_2.NC_6H_5$, von A. Hantzsch[3]) in Folge falscher Analysenzahlen übersehen wurde. Es fällt damit die Hauptstütze für die Annahme raumisomerer Diazoverbindungen.

Derselbe. Ueber die stereomeren benzoldiazosulfonsauren Salze[4]). — Gelegentlich der Discussion der Structurisomerie im Sinne der oben gegebenen Formeln für die beiden Kaliumsalze findet der Autor, dafs die Betrachtung des einen Salzes als eines Derivates der schwefligen Säure mit dem Verhalten in gutem Einklang steht, dafs er aber die „Möglichkeit der Stereomerie" für benzoldiazosulfonsaure Salze ebenso wenig leugnet, wie, dafs Stereomerie bei Diazoverbindungen — gerade wie bei Oximen — überhaupt aufträte. Nur glaubt er, dafs die Stereomeren ganz andere Beziehungen in ihren Eigenschaften aufweisen werden, als die von Hantzsch als räumlich Isomere erklärten Diazosulfonate und -hydrate.

A. Angeli[5]) ist der Ansicht, dafs von den stereoisomeren Typen der *Diazo*verbindungen: $\begin{matrix} R—N \\ \| \\ N—R^1 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R—N \\ \| \\ R^1—N \end{matrix}$ die zweite Form eine gröfsere Tendenz zur Anhydrisirung zwischen den Gruppen R und R^1 haben müsse als die erstere Form.

A. Hantzsch: Zur Kenntnifs des Urethans[6]), theilte mit, dafs seine Versuche, Stereoisomere des Typus $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!>\!C:N.CO.O.C_2H_5$ darzustellen, nicht das gewünschte Resultat hatten.

W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber stereoisomere Anilverbindungen[7]), betrachten es als einen glücklichen Zufall, dafs die nach Hantzsch-Werner's Theorie zu erwartende, von ihnen[8]) wiederholt befürwortete Stereoisomerie bei Anilverbindungen eine experimentelle Bestätigung gefunden hat. Als Repräsentant dieser Classe erscheint das Aethylidenanilin in seiner bimeren

[1]) Ber. 27, 2596—2601. — [2]) Daselbst, S. 703. — [3]) Daselbst, S. 1857. — [4]) Daselbst, S. 2930—2939. — [5]) Gazz. chim. ital. 24 [II], 369. — [6]) Ber. 27, 1248. — [7]) Daselbst, S. 1296—1304. — [8]) Daselbst 25, 2025.

Digitized by Google

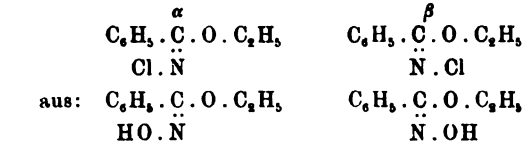
Form: $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_2.CH:N.C_6H_5 \\ H.\dot{N}.C_6H_5 \end{matrix}$, Schmelzp. 126° und 86°. Zur Entscheidung, welche Configuration jeder der beiden Basen zukommt, reichen die bisherigen experimentellen Beobachtungen nicht aus. Ebenso ist es nicht festgestellt, ob die Isomerie auf der Combination des asymmetrischen $\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ \dot{N} \end{matrix}$ mit dem asymmetrischen $\begin{matrix} C \\ H.\dot{N}.C_6H_5 \end{matrix}$ und der Gruppe $\begin{matrix} CH_2.C.H \\ \ddot{N}.C_6H_5 \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_2.C.H \\ C_6H_5.\ddot{N} \end{matrix}$ beruht, oder ob letztere Gruppe allein die Veranlassung derselben ist (vergl. die Einzelheiten im Abschnitt über specielle Fälle der geometrischen Isomerie sub $C_{16}H_{18}N_2$).

W. Lossen. Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins. — XVIII. Ueber das Auftreten polymorpher Modificationen bei Hydroxylaminderivaten [1]). — In dem theoretischen Theile dieser Abhandlung bespricht der Verfasser zunächst die Structurformeln der Hydroxamsäurederivate im Allgemeinen und entscheidet sich dahin, dass die schon früher [2]) aufgestellte Formel $C_xH_yC(N.OH).OH$ beibehalten werden mufs. Danach sind die Körper als unsymmetrische Oxime zu betrachten. Das bei asymmetrischen Oximen beobachtete Auftreten polymorpher Modificationen darf aber *nicht* Veranlassung geben, dafs man denjenigen Hydroxamsäureabkömmlingen, bei welchen *keine* Polymorphie beobachtet wurde, die Constitution $C_xH_yCO.NH.OH$ zuschreibt. — Ferner erklärt Lossen, dafs es sich nicht um *Polymerie* handeln kann, da die Molekulargewichtsbestimmungen gegen diese Erklärungsweise entschieden haben. Gegen die von Hantzsch und Werner [3]) vertretene Hypothese macht Lossen geltend, das Bedenken [4]), die freie Beweglichkeit der Atome werde durch doppelte Bindung gehemmt, sei durch die Entgegnung von J. Wislicenus [5]) noch nicht erledigt. Sonst aber meint Lossen, dafs trotz gewisser Unterschiede zwischen Alkylhydroxamsäuren und Aldoximen bezw. Ketoximen, zu welchen namentlich die gröfsere Beständigkeit der Modificationen der ersteren gerechnet werden mufs, die erwähnte Hypothese sich ebenso gut zur Erklärung der Verschiedenheit der als structuridentisch betrachteten asymmetrischen Oxime, wie derjenigen der α- und β-Aethylbenzhydroxamsäuren anwenden läfst. Eine *genügende* Erklärung aber liefert diese Hypothese

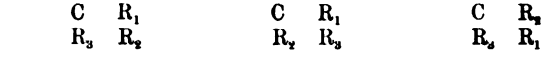
[1]) Ann. Chem. **281**, 169—305. — [2]) Daselbst **252**, 170 ff. — [3]) Ber. **23**, 11. — [4]) Daselbst **20**, 3306. — [5]) Daselbst **21**, 381.

Digitized by Google

nicht, da die ihr zu Grunde gelegten Configurationsformeln zwei Chloride der Aethylbenzhydroxamsäuren:

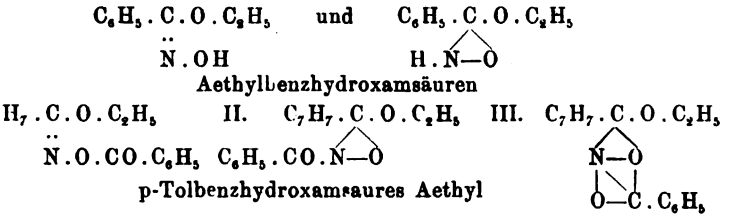


erwarten lassen, thatsächlich aber nur in der α-Verbindung Hydroxyl sich mittelst Phosphorchlorid durch Chlor ersetzen läfst, die β-Verbindung aber einen Phosphoräther liefert. Wichtiger noch erscheint, dafs, ebenso wie für asymmetrische Oxime *zwei* Formen vorauszusetzen sind, diese Forderung wohl auf die *Alkyl*hydroxamsäuren angewendet werden kann, nicht aber auf die *Hydroxamsäure*derivate, welche in *mehr* als *zwei* Modificationen auftreten. — Von anderen Versuchen, die Verschiedenheit der Modificationen durch stereochemische Hypothesen zu erklären, wird zunächst die Idee ausgeführt, dafs das in sämmtlichen Polymorphismus zeigenden Verbindungen vorhandene Kohlenstoffatom mit drei von einander verschiedenen Radicalen verbunden ist. Es könnte nun *dieses* Atom und die Schwerpunkte der Radicale in den Ecken eines Tetraëders liegen. Damit wäre *Spiegelbildisomerie* gegeben. Da aber die Verschiedenheit der in *zwei* Modificationen auftretenden Hydroxamsäurederivate nicht derjenigen enantiomorpher Gestalten entspricht, da ferner manche Hydroxamsäurederivate in *drei* Modificationen auftreten, so kann der entwickelte Gedanke auf die vorliegenden Fälle nicht angewendet werden. — Nimmt man dagegen an, dafs die vier Schwerpunkte *nicht* in den Ecken eines Tetraëders, sondern aus irgend einem Grunde in *derselben Ebene* liegen, so sind in ganz allgemeinem Sinne *drei* verschiedene Lagen denkbar:



Lossen meint, dafs man dieser rein geometrischen Vorstellung auch eine *statische* Deutung geben kann, verzichtet aber einstweilen auf eine eingehende Erörterung der letzteren. Da nun eine in jeder Beziehung befriedigende Deutung der verschiedenen Modificationen in *stereochemischem* Sinne nicht vorliegt, wird schliefslich die Möglichkeit der *Structur*verschiedenheit discutirt. Wie sich Lossen diese denkt, sei durch folgende Bilder illustrirt:

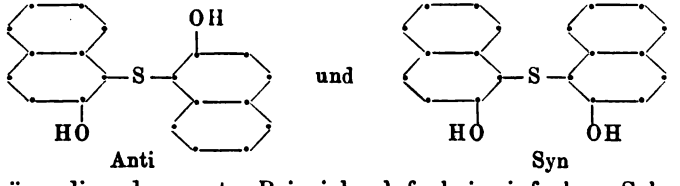
Digitized by Google



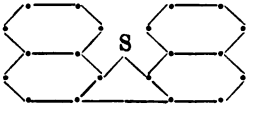
Aethylbenzhydroxamsäuren

Auf die Begründung dieser Formeln kann hier nicht weiter eingegangen werden.

R. Henriques: Ueber Thioderivate des β-Naphtols[1]), erörtert die Möglichkeit, dafs die beiden von ihm erhaltenen Dioxydinaphtylsulfide (vergl. unten im Abschnitt über specielle Fälle der geometrischen Isomerie sub $C_{20}H_{14}O_2S$) stereoisomer im Sinne der folgenden Configurationen seien:



Es wäre dies das erste Beispiel, dafs bei einfachen Schwefelverbindungen Stereoisomerie vorliegt, ebenso wie eine derartige verschiedene Gruppirung der Naphtalinringe gegen einander bisher nicht nachgewiesen wurde. Als Stütze für obige Schemata gilt die Deutung des Oxydationsvorganges: Das ursprüngliche Antisulfid läfst durch die beim Oxydiren erfolgende Bindung der beiden Sauerstoffatome den einen Naphtalinring „herausklappen", so dafs ein Körper entsteht, der beim Reduciren in die Synform übergeht. Aus letzterer *allein* lassen sich die beiden Hydroxyle abspalten, so dafs ein Dinaphtylenthiophen entsteht:



Specielle Fälle.

1. **Bestandtheile: C, H, (Cl), Br.** C_8H_7Br, *Bromstyrol.* $C_6H_5 . CH : CHBr$. Darstellung aus Allozimmtsäurebromid und

[1]) Ber. 27, 2993—3005.

Digitized by Google

aus optisch activem Zimmtsäurebromid; Brom liefert ein bei 36 bis 38° schmelzendes Dibromid. Aus allen drei Zimmtsäuredibromiden entsteht *dasselbe* Bromstyrol. C. Liebermann[1]). — $C_9H_{10}Br_2$, *Dibrompropylbenzen.* $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$. Die bei 65 bis 66° schmelzende Verbindung entsteht aus Propenylbenzen, welches durch Spaltung von Phenylpropyltrimethylammoniumjodid gewonnen wird. L. Senfter und J. Tafel[2]). — $C_{27}H_{46}Br_2$, *Cholestendibromide.* α-Form: Schmelzp. 141 bis 142°; β-Form: Schmelzp. 106°. J. Mauthner und W. Suida[3]) nehmen Stereoisomerie an, ohne aber Formeln zu geben. —

$C_2Cl_2Br_2$, *Dichlordibromäthen.* A. Besson[4]) discutirt gelegentlich seiner Arbeit über die Einwirkung von Brom auf Perchloräthan nur die Structurisomerie der Bruttoformel $C_2Cl_2Br_2$, ohne die Möglichkeit geometrischer Isomerie zu erwähnen.

2. **Bestandtheile: C, H, O.** $C_{10}H_{12}O$, *Anethol.* $CH_3.O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. Estragol ($CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH:CH_2$), Siedep. 210,5 bis 212°, wird durch alkoholisches Kali in *Anethol* vom Schmelzp. 21,5° und Siedep. 228 bis 229° verwandelt. E. Grimaux[5]). Ob das von Eykmann durch Methylirung von *Chavicol* (aus Betelessenz) erhaltene Isomere vom Siedep. 226° stereoisomer mit Anethol ist, bleibt nach E. Grimaux fraglich. — $C_{13}H_{10}O$, *Benzophenon.* $C_6H_5.CO.C_6H_5$. Die labile Modification (Schmelzp. 26°) entsteht aus Benzophenonoxim (Schmelzp. 140°) im zerstreuten Lichte (durch Luftsauerstoff). A. F. Holleman[6]).

— $C_{24}H_{20}O$, *Triphenylketo-R-hexen.* E. Knövenagel[7]) beobachtete zwei isomere Formen: Schmelzp. 138° und Schmelzp. 186° und streift bei der Besprechung der Constitution an die Möglichkeit der Stereoisomerie. — $C_{32}H_{26}O$, *Dypnopinacolin.* Darstellung der γ-Form (Schmelzp. 178°). Trennung von der α-Form (Schmelzp. 133,5 bis 134°). Löslichkeitsverhältnisse. Ueberführung der γ-Form in die β-Form (Schmelzp. 140,5 bis 141°). Einwirkung von Zinkäthyl auf die γ-Form. Ueberführung in sym. Triphenylbenzol. M. Delacre[8]).

$C_4H_6O_2$, *Crotonsäuren.* $CH_3.CH:CH.COOH$. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die beiden Formen. W. A. Tilden und

---

[1]) Ber. 27, 2041. — [2]) Daselbst, S. 2313. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 94, 119. — [4]) Compt. rend. 119, 87. — [5]) Daselbst 117, 1091. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 430. — [7]) Ann. Chem. 281, 69—71. — [8]) Belg. Acad. Bull. [3] 26, 36—48.

Digitized by Google

M. O. Forster[1]). $C_5H_8O_2$, *Angelica-* und *Tiglinsäure*, $CH_3.CH:C(CH_3).COOH$. Trennung der Isomeren; Umlagerung der Angelica- in Tiglinsäure (nicht umkehrbar); Oxydation beider Säuren mit Kaliumpermanganat. R. Fittig[2]). — $C_6H_{10}O_2$, *Hydrosorbinsäuren.* a) $C_3H_7.CH:CH.COOH$ und b) $C_2H_5.CH:CH.CH_2.COOH$ (?); Darstellung von b), Siedep. 203,5 bis 205° (nicht corr.). Umlagerung in die isomere a)-Form, Schmelzp. 32,7 bis 33,1° (weiſse Nadeln); Siedep. 216 bis 217°; Ca-, Ba-, Ag-, Cd-, Zn-Salz der letzteren. Einwirkung von Brom, Bromwasserstoff. Derselbe[3]). Der Verfasser hält die Säuren im Sinne obiger Structurformeln für Bindungsisomere. — $C_7H_{12}O_2$, *Hexahydrobenzoësäure.* $[CH_2]_5CH.COOH$. Darstellung aus Pimelinsäureketon; Schmelzp. 30,5 bis 31°, groſse Blätter; Ca-, Ag-Salz. H. Bucherer[4]). — Bildung bei der Destillation *roher* Pentamethylendicarbonsäure. E. Haworth und W. H. Perkin[5]).

$C_8H_{14}O_2$, *Hexahydrotoluylsäuren.*

Orlho: $CH_3.\underset{\cdot}{C}H.\underset{\cdot}{C}H.COOH$
$\underset{\cdot}{C}H_2.\underset{\cdot}{C}H_2$
$CH_2.CH_2$

a) Schmelzp. 50 bis 52°. Durch Reduction von o-Toluylsäure, W. Markownikoff[6]); b) dickes Oel, Siedep. 235 bis 236°; aus Methylhexamethylendicarbonsäure; P. C. Freer und W. H. Perkin[7]). Vergl. A. Einhorn und R. Willstätter[8]).

Meta: $CH_3.\underset{\cdot}{C}H.CH_2.\underset{\cdot}{C}H.COOH$
$CH_2.CH_2.\underset{\cdot}{C}H_2$

a) m-Hexahydrotoluylsäure, Siedep. 245°; b) α-Octonaphtensäure, Siedep. 237 bis 238°. W. Markownikoff[9]) hält die Körper für stereoisomere. Vergl. A. Einhorn und R. Willstätter[10]).

Para: $CH_3.\underset{\cdot}{C}H.CH_2.\underset{\cdot}{C}H_2$
$CH_2.CH_2.\underset{\cdot}{C}H.COOH$

a) Schmelzp. 111°. Aus p-Toluylsäure; Na-, Ca-, Ba-, Zn-, Ag-Salz, Methyläther, W. Markownikoff[11]); b) flüssig, entsteht neben a). Aus p-Methylendihydrobenzoësäure, A. Einhorn und R. Willstätter[12]).

$C_{18}H_{34}O_2$, *Oelsäure, Elaidinsäure.* J. Baruch[13]) begründet folgende Configurationen:

Oelsäure: $C_8H_{17}.\underset{\cdot\cdot}{C}.H$
$H.\underset{\cdot\cdot}{C}.(CH_2)_7.COOH$

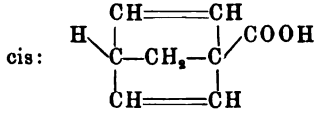
Elaidinsäure: $C_8H_{17}.\underset{\cdot\cdot}{C}.H$
$HO.CO.(CH_2)_7.\underset{\cdot\cdot}{C}.H$

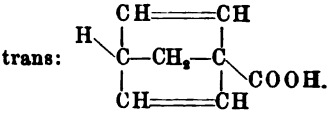
---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 328. — [2]) Ann. Chem. 283, 105—117. — [3]) Daselbst, S. 117—123. — [4]) Ber. 27, 1230—1232. — [5]) Chem. Soc. J. 65, 103. — [6]) J. pr. Chem. 49, 64. — [7]) Chem. Soc. J. 59, 209. — [8]) Ann. Chem. 280, 108. — [9]) J. pr. Chem. 49, 86. — [10]) Ann. Chem. 280, 99, 106. — [11]) J. pr. Chem. 49, 77. — [12]) Ann. Chem. 280, 159. — [13]) Ber. 27, 173.

Digitized by Google

Gründe für die geometrische Isomerie giebt ferner J. Lebedeff[1]) an. — Einwirkung von Natriumbisulfit und von schwefliger Säure. M. C. und A. Saytzeff[2]). — $C_{18}H_{34}O_2$, *Isoölsäure* (I) in eine Stereoisomere mittelst schwefliger Säure umzulagern, ist A. Saytzeff[3]) nicht geglückt. — $C_{22}H_{42}O_2$, *Isoerukasäure* (II). Umlagerungsversuche mit schwefliger Säure blieben erfolglos. Derselbe[3]). — $C_{22}H_{42}O_2$, *Eruca-* und *Brassidinsäure*. A. Saytzeff[4]) wies nach, dafs die aus Brassidinsäure erhaltene Jodbehensäure durch Abspaltung der Elemente von Jodwasserstoff dieselben Producte giebt, wie die aus Erucasäure entstehende Jodbehensäure, nämlich Isoerucasäure und Erucasäure. M. Jonkowky[5]) oxydirte die Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und erhielt Dioxybehensäure, Schmelzp. 99 bis 100°. Ueber die Constitution äufsert sich A. Saytzeff[6]). — $C_8H_{12}O_2$, *Aethylcyclopentencarbonsäuren*. $C_2H_5.CH.CH_2.CH.COOH$ ($CH{=}CH$). a) Γ^{α}. Erstarrt im Eis-Kochsalzbade. Siedep. 250 bis 253° (uncorr.). Aus p-Methylendihydrobenzoësäure. Eigenschaften, Ca-, Cu-Salz. Amid (s. $C_8H_{13}ON$). Methylirung. b) Γ^{β}. Entsteht wie die α-Form und ähnelt ihr. Charakteristischer Unterschied im Amid (siehe $C_8H_{13}ON$). A. Einhorn und R. Willstätter[7]). — $C_8H_8O_2$, *p-Methylendihydrobenzoësäure*.





— Dieselben[8]) besprechen die Constitution der isomeren Methylendihydrobenzoësäuren und erörtern dabei die Wahrscheinlichkeit der geometrischen Isomerie im Sinne obiger Symbole. a) Feste Form: Schmelzp. 33 bis 34°. Aus Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat: A. Einhorn und Y. Tahara[9]); b) flüssige Form: Aus a) und aus den Isomeren (?) durch Umlagerung mit alkoholischem Kali: A. Einhorn und R. Willstätter[10]), vergl. die Amide C_8H_9ON. — $C_9H_8O_2$, *Zimmtsäuren*. $C_6H_5.CH{:}CH.COOH$. Darstellung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure aus

---

[1]) J. pr. Chem. 50, 61—64. — [2]) Daselbst, S. 73—80, 83. — [3]) Daselbst, S. 50, 86. — [4]) Daselbst, S. 50, 65. — [5]) Daselbst, S. 68. — [6]) Daselbst, S. 82. — [7]) Ann. Chem. 280, 126—135; vergl. Ber. 27, 2829. — [8]) Ber. 27, 2823—2829. — [9]) Daselbst 26, 324. — [10]) Daselbst 27, 2823—2829.

Digitized by Google

Benzalmalonsäure. C. Liebermann[1]). — Darstellung von *Allozimmtsäure* aus den Abfallsäuren von der technischen Spaltung der Cocaïnnebenalkaloide; Anilinsalz; Anlagerung von Brom, von Chlor; Ueberführung in Anhydrid (s. $C_{18}H_{14}O_3$); Krystallographisches über Allozimmtsäure. Derselbe[2]). — $C_{13}H_{16}O_2$, *p-Phenylhexahydrobenzoësäuren*. $C_6H_5.CH:[CH_2]_4:CH.COOH$. a) Schmelzp. 202°; b) Schmelzp. 111 bis 113°. Darstellung aus p-Phenylbenzoësäure durch Reduction. Gehen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° partiell in einander über; Eigenschaften; Ag-Salz; Oxydation. B. Rassow[3]).

$C_9H_{18}O_3$, *Trimere Propionaldehyde*. $[CH_3.CH_2.CHO]_3$. $C_2H_5.CH.O.CH.C_2H_5$ / $O-CH-O$ / C_2H_5 Molekulargewichtsbestimmungen und Umlagerungen. Der Paraldehyd wird als „Trans-“, der Metaldehyd als „Cis“-Form erklärt. W. R. Orndorff und L. L. Balcom[4]). — $C_{22}H_{42}O_3$, *Oxybehensäuren*[5]). M. Fileti und G. Baldracco[6]) weisen nach, dafs aus Chloreruca- und Monobromerucasäure, sowie aus Chlorbrassidinsäure *dieselbe Keto*behensäure entsteht; danach haben die stereochemischen Betrachtungen über die Isomerie der Typen $\begin{matrix} H.C.R \\ | \\ R'.C.H \end{matrix}>O$ und $\begin{matrix} H.C.R \\ | \\ H.C.R' \end{matrix}>O$ fortzufallen. — $C_5H_4O_3$, *Glutaconsäureanhydrid*. Die einzige bekannte Form, I. $H.C.CO.O$ / $H.C.CH_2.CO$ Schmelzp. 87°, besitzt nach E. Buchner[7]) die „Cis“-Configuration (I). — $C_6H_6O_3$, *Tetramethylendicarbonsäureanhydrid*. Cis-Form (II), II. $CH_2.CH.CO$ / $CH_2.CH.CO$ >O Schmelzp. 77°; Siedep. 270 bis 273° (Luft), 210 bis 212° (16 mm). Aus Tetramethylentetracarbonsäure beim Erhitzen und aus der Dicarbonsäure mit Acetylchlorid. W. H. Perkin[8]). — $C_7H_8O_3$, *Pentamethylendicarbonsäureanhydrid*. Trans-Form: flüssig, CH_2 / $CH_2.CH.CO$ / $CH_2.CH.CO$ >O nicht ganz rein erhalten aus der Trans-Säure mit Essigsäureanhydrid; geht beim Destilliren in Cis über. Cis-Form: Schmelzp. 73°; aus der Trans-Säure mit Acetylchlorid. Derselbe[9]). — $C_7H_6O_3$, *Furfurakrylsäuren*. $C_4H_3O.CH:CH.COOH$. a) Schmelzp. 141°; b) Allo: Schmelzp. 83 bis 87°. Beide entstehen beim Erhitzen

---

[1]) Ber. 27, 283. — [2]) Daselbst, S. 2037—2051. — [3]) Ann. Chem. 282, 139. — [4]) Amer. Chem. J. 16, 645—650. — [5]) Vergl. Bischoff-Walden, Handbuch, S. 974. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, II, 289—290; J. pr. Chem. 50, 379. — [7]) Ber. 27, 882. — [8]) Chem. Soc. J. 65, 582, 585. — [9]) Daselbst, S. 588, 986.

Digitized by Google

von Furfuralmalonsäure mit Essigsäureanhydrid und Zerlegen des Anhydridgemisches durch Natronlauge. C. Liebermann[1]). — $C_{11}H_{12}O_3$, *Phenylformylessigsäureäthylester*[2]). $C_6H_5.C(CO.OC_2H_5):CH.OH$[?]. Erörterung der Tautomeriemöglichkeit. L. Claisen[3]). — $C_{18}H_{14}O_3$, *Zimmt-* und *Allozimmtsäureanhydride*. $[C_6H_5.CH:CH.CO]_2O$. a) Zimmt-: Schmelzp. 130°[4]); b) Allo-: farbloses Oel (aus der Allosäure mit Essigsäureanhydrid); geht erhitzt oder beim Stehen in a) über. C. Liebermann[5]).

$C_5H_{10}O_4$, *Tigli-* und *Angelicerinsäure*. $CH_3.CH(OH).C(OH)(CH_3).COOH$. a) Tigli: Schmelzp. 88°; b) Angeli: Schmelzp. 110 bis 111°. Aus Tiglin- bezw. Angelicasäure durch Oxydation. Krystallographisches; Eigenschaften; Ba-, Ca-, Ag-, Zn-Salze. R. Fittig und M. Penschuk[6]). Vergl. P. J. Melikoff[7]). — $C_{22}H_{44}O_4$, *Dioxybehensäuren*. $CH_3.[CH_2]_{17}.CH(OH).CH(OH).CH_2.COOH$. a) Schmelzp. 133°, aus Erucasäure; b) Schmelzp. 99,5°, aus Brassidinsäure. Aufserdem eine structurisomere Säure, Schmelzp. 88°, aus Isoerucasäure. Darstellung, Eigenschaften und Discussion der Configuration. A. Saytzeff[8]). — $C_6H_{10}O_4$. Sym. *Dimethylbernsteinsäuren*. $H.O.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).COOH$. Verbrennungswärme. F. Stohmann[9]). — $C_8H_{14}O_4$. Sym. *Dimethyladipinsäuren*. $HO.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3)COOH$. a) Schmelzp. 142°; b) Schmelzp. 70 bis 72°. Aus Dimethylbutantetracarbonsäureester mit Schwefelsäure; Ca-, Ag-Salz; Eigenschaften. B. Lean[10]). Aus der Tetracarbonsäure (= Dimethyldicarboxyladipinsäure) beim Erhitzen. J. Kitzing[11]). Vergl. N. Zelinsky[12]). — $C_{10}H_{18}O_4$, sym. *Diäthyladipinsäuren*. $HO.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$. a) Schmelzp. 136°; b) Schmelzp. 51 bis 53°. Aus Diäthylbutantetracarbonsäureester. Eigenschaften; Ca-, Ag-Salz. B. Lean[13]). — $C_{38}H_{74}O_4$, sym. *Dicetyladipinsäuren*. $HO.CO.CH(C_{16}H_{33}).CH_2.CH_2.CH(C_{16}H_{33}).COOH$. a) Schmelzp. 40 bis 43°; b) Schmelzp. 32 bis 34°. Aus Dicetylbutantetracarbonsäureester. Derselbe[14]). — $C_4H_4O_4$, *Fumar-*, *Maleïnsäure*. $HO.CO.CH:CH.COOH$. J. H. van't Hoff[15]) führt zur Begründung der Cis-Lage der Carboxyle die experimentellen Beziehungen der

[1]) Ber. 27, 286. — [2]) Vergl. Bischoff-Walden, Handbuch S. 470. — [3]) Ber. 27, 114. — [4]) Beilstein, Handb., 3. Aufl., II, S. 1407. — [5]) Ber. 27, 2045. — [6]) Ann. Chem. 283, 109–117. — [7]) Daselbst 234, 232; 257, 116; 266, 379. — [8]) J. pr. Chem. 50, 81–86. — [9]) Daselbst 49, 119. — [10]) Chem. Soc. J. 65, 1006. — [11]) Ber. 27, 1580. — [12]) Daselbst 24, 3997. — [13]) Chem. Soc. J. 65, 1011. — [14]) Daselbst, S. 1017. — [15]) Lagerung der Atome im Raum, II. Aufl., S. 82.

Digitized by Google

Maleïnsäure zum Benzol, zur Cinchomeronsäure, Pyromekonsäure und zum Pyrrol an. Ebenda[1]) Uebergang unter dem Einfluſs des Lichtes in Fumarsäure beim Vorhandensein von Spuren Brom. Addition von Chlor, Brom an Fumarsäure. H. Kirchhoff[2]). — $C_5H_6O_4$, *Citra-* und *Mesaconsäure.* $HO.CO.C(CH_3):CH.COOH$. Quantitative Trennung der Isomeren. Umwandlung von Citra- durch Wasser im Rohr, durch Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Mineralsäuren. (Siehe Abschnitt: Umlagerungen.) R. Franz[3]). — $C_5H_6O_4$. *Trimethylendicarbonsäure*[4]). $HO.CO.CH.CH.COOH$ (mit CH_2-Brücke).

Die Trans-Form (Schmelzp. 175°) wurde isolirt aus dem Säuregemisch, welches durch Verseifung des aus Pyrazolin-4,5-dicarbonsäuremethylester beim Kochen entstehenden Oeles resultirte. H. v. Pechmann[5]). — $C_5H_6O_4$, *Glutaconsäure.* $HO.CO\,CH:CH.CH_2.COOH$. Die einzige bisher beobachtete Säure (Schmelzp. 138°) entspricht der Cis-Form. E. Buchner[6]). — $C_6H_8O_4$, *Tetramethylendicarbonsäuren.* $HO.CO.CH.CH.COOH$ ($CH_2.CH_2$).

a) Cis: Schmelzp. 137 bis 138°, K = 0,0066; b) Trans: Schmelzp. 131°, K = 0,0028. Aus den Anhydriden (siehe $C_6H_8O_3$). W. H. Perkin[7]). — $C_7H_{10}O_4$, *Pentamethylendicarbonsäuren.* $HO.CO.CH—CH.COOH$ ($CH_2.CH_2.CH_2$). a) Trans: Schmelzp. 160°. Aus dem Tetracarbonsäureester mit Eisessig, Schwefelsäure und Wasser; aus der Cis-Form mit Salzsäure bei 180°. b) Cis: Schmelzp. 140 bis 141°. Aus der Trans-Form mit Essigsäureanhydrid. Eigenschaften: W. H. Perkin[8]). — $C_8H_{12}O_4$, *Tetramethylendicarbonsäuredimethylester.* $CH_3.O.CO.CH.CH.CO.O.CH_3$ ($CH_2.CH_2$). Cis-Form: Siedep. 185° (80 bis 100 mm), 238 bis 242° (720 mm). Aus dem Destillationsproducte der Tetracarbonsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. W. H. Perkin[9]). — $C_8H_{12}O_4$, *Methyl-Aethyl-Aticonsäuren.* $(CH_3)(C_2H_5)C:C(COOH).CH_2.COOH$. a) Schmelzp. 141 bis 142°; b) Schmelzp. 165 bis 167°. Darstellung, Eigenschaften, Discussion der Constitution[10]): H. Stobbe[11]). —

---

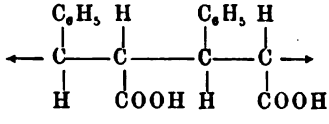
[1]) Lagerung der Atome im Raume, II. Aufl., S. 78. — [2]) Ann. Chem. 280, 209 ff. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 209—227. — [4]) Bischoff-Walden, Handbuch, S. 483. — [5]) Ber. 27, 1891. — [6]) Daselbst, S. 881. — [7]) Chem. Soc. J. 65, 583. — [8]) Daselbst, S. 587. — [9]) Daselbst, S. 584. — [10]) Vgl. R. Fittig, Ber. 26, 2082. — [11]) Ann. Chem. 282, 301—319.

Digitized by Google

$C_8H_8O_4$, *Dihydroterephtalsäuren.* $HO.CO.CH[CH]_4CH.COOH$. Stereochemische Ableitung der Entstehung aus der „centrischen Formel" mit Modellbildern. W. Vaubel[1]). — $C_{12}H_{14}O_4$, a) *Apiol*, $C_9H_9O_4.C.H$ / $H.C.CH_3$ $C_9H_9O_4.C.H$ / $CH_3.C.H$ b) *Isoapiol.* Zwei Modificationen: a) Schmelzp. 30°; Siedep. 294° (Luft); 179° (33 bis 34 mm). b) Schmelzp. 55 bis 56°; Siedep. 304° (Luft); 189° (33 bis 34 mm). G. Ciamician und P. Silber[2]). Van't Hoff[3]) nimmt Stereoisomerie an. — $C_{10}H_8O_4$, *Zimmt-o-carbonsäure.* $HO.CO.C_6H_4.CH:CH.COOH$. Vergebliche Versuche, Isomere zu erhalten: G. Komppa[4]). — $C_{11}H_{10}O_4$, *Phenylita-* und *-aticonsäure.* $C_6H_5.CH:C(COOH)CH_2.COOH$. Die Isomeren R. Fittig's[5]): Schmelzp. 180° und Schmelzp. 148° entstehen aus Benzaldehyd und Bernsteinsäureester bei der Einwirkung von Natriumäthylat. H. Stobbe und E. Klöppel[6]). Umlagerungen, Constitutionsverhältnisse: H. Stobbe[7]). — $C_{12}H_{12}O_4$, *Methylphenylita-* und *-aticonsäure.* $C_6H_5.C(CH_3):C(COOH)CH_2.COOH$. a) Schmelzp. 161 bis 163°; b) Schmelzp. 142 bis 143°. Darstellung aus Bernsteinsäureester, Acetophenon und Natriumäthylat; Trennung, Eigenschaften, Ba-, Ag-, Ca-Salz, Umsetzungen mit Bromwasserstoff, Schwefelsäure, Salzsäure, Brom; Constitutionserörterung: Derselbe[8]). — $C_{13}H_{14}O_4$, *Hydropiperin-* und *Isohydropiperinsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CH_2.COOH$. J. H. van't Hoff[9]) nimmt Stereoisomerie an. — $C_{16}H_{16}O_4$, *Benzophloroglucintrimethyläther.* $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.C_6H_5$. Sowohl der synthetische als der natürliche (Methylhydrocotoin) tritt in zwei Modificationen auf: monosymmetrisch und rhombisch. Krystallmessungen: G. B. Negri[10]). — $C_{20}H_{22}O_4$, sym. *Dibenzyladipinsäuren.* $HO.CO$ $CH(C_7H_7).CH_2.CH_2.CH(C_7H_7).COOH$. a) Schmelzp. 211 bis 213°; b) Schmelzp. 152°. Aus Dibenzylbutantetracarbonsäureester. Eigenschaften, Ag-Salze. B. Lean[11]). — $C_{16}H_{12}O_4$, *Stilbendi-o-carbonsäure.* $HO.CO.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.COOH$. E. Bamberger und W. Frew[12]) vermuthen, dafs zwei Isomere existiren. — $C_{18}H_{16}O_4$, *Truxillsäuren.* C. Liebermann[13]) glaubt, dafs die γ-Form (Schmelzp. 228°) der folgenden sterischen Formel entspricht (abgeleitet aus der früher gegebenen Ueber-

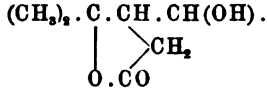
[1]) J. pr. Chem. 49, 313. — [2]) Ber. 21, 1621. — [3]) Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl., S. 74. — [4]) Ber. 27, Ref. 261. — [5]) Bischoff-Walden, Handbuch, S. 982. — [6]) Ber. 27, 2405. — [7]) Ann. Chem. 282, 311. — [8]) Daselbst, S. 288—301. — [9]) Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl., S. 74. — [10]) Gazz. chim. ital. 24 (II), 105. — [11]) Chem. Soc. J. 65, 1023. — [12]) Ber. 27, 201. — [13]) Daselbst, S. 1415.

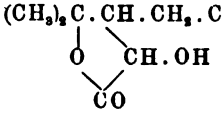
Digitized by Google

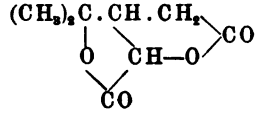


sicht [1]). H. Lange [2]) beschrieb verschiedene *Derivate* der α- und γ-Truxillsäure, ohne auf die Configurationsverhältnisse einzugehen.

$C_8H_{12}O_5$, *Oxyterpenylsäure.* a) Ist die Formel der Oxyterpenylsäure (Schmelzp. 190 bis 192°); b) existirt nicht in dieser,

a) 

b) 

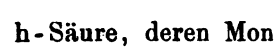
c) 

sondern nur in der Form des Dilactons (c). E. Best [3]) ist der Ansicht, dafs die über diese Säuren bekannten Thatsachen nur mit Hülfe der Stereoisomerie eine befriedigende Erklärung finden.

$C_6H_6O_6$, *Aconitsäure.* HOCO.CH:C(COOH).CH_2COOH. S. Ruhemann und K. J. P. Orton [4]) leiten für die Aconitsäure die Configuration einer Fumaressigsäure (I) ab und glauben, dafs

I. HOCO.C.H II. H.C.COOH
HOCO.CH_2.C.COOH HOCO.CH_2.C.COOH

die „Maleïnessigsäure" (II) wahrscheinlich durch die Baeyer'sche Aceconitsäure [5]) repräsentirt sei [6]). — $C_8H_{10}O_6$, *Diacetbernsteinsäure.* $CH_3CO.CH(COOH).CH(COCH_3).COOH$. L. Knorr und F. Haber [7]) nehmen an, dafs die Säure in zwei Formen auftritt: α) Zersp. ca. 160° [8]) ohne Neigung zur Lactonbildung; β) zerfällt spontan in ein Monolacton (vgl. oben den Abschnitt über „Allgemeines"). — $C_8H_6O_6$, *Butantetracarbonsäuredianhydride.*



a) Schmelzp. 245 bis 248°. Aus der n-Säure (s. $C_8H_{10}O_8$) mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, oder aus der h-Säure, deren Mono- oder Dianhydrid beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid; aus der n-Säure mit Phosphorpentachlorid. b) Schmelzp. 168°. Aus der h-Säure mit Acetylchlorid; aus dem Monoanhydrid mit Acetylchlorid; aus der h-Säure mit Essigsäureanhydrid; Eigenschaften; Umlagerungen. K. Auwers und A. Jacob [9]).

---

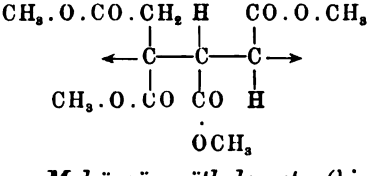
[1]) Ber. 26, 2517. — [2]) Daselbst 27, 1410—1415. — [3]) Daselbst, S. 1224, 3335; Ann. Chem. 275, 145. — [4]) Ber. 27, 3456. — [5]) Ann. Chem. 135, 306. — [6]) Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch, S. 499. — [7]) Ber. 27, 1151, 1167. — [8]) Daselbst 22, 171. — [9]) Daselbst 27, 1125, 1129.

Digitized by Google

$C_8H_8O_7$, *Butantetracarbonsäuremonoanhydrid.* Es existirt nur eine Form, Schmelzp. 228 bis 232°, welche sowohl aus der h- als der n-Säure (s. $C_8H_{10}O_8$) entsteht und der h-Säure entspricht. K. Auwers und A. Jacob[1]).

$HO.CO.CH_2.CH(CO.O.CO)CH.CH_2.COOH$ [?]

$C_8H_{10}O_8$, *Butantetracarbonsäuren.* $HO.CO.CH_2.CH(COOH).CH(COOH).CH_2.COOH$. a) n-Säure, Schmelzp. 189°. b) h-Säure, Schmelzp. 236°. Darstellung aus Akonitsäureester und Natriummalonsäureester. Eigenschaften, Molekulargewichtsbestimmungen, Ag-Salz. Anhydrisirung (s. o.). Veresterung (s. u.). Dieselben[2]). — $C_{12}H_{18}O_8$, *Butantetracarbonsäuretetramethylester.* $CH_3.O.CO.CH_2.CH(CO.O.CH_3).CH(CO.O.CH_3).CO.O.CH_3$. a) Schmelzpunkt 75 bis 76° aus der n-Säure (s. oben); b) Schmelzpunkt 63 bis 64° aus der h-Säure. Darstellung, Eigenschaften Dieselben[3]). — $C_{12}H_{18}O_8$, *Butantetracarbonsäurediäthylester.* $C_4H_6\{(COOH)_2 / (COOC_2H_5)_2$. Schmelzp. 168° aus der n-Säure (s. oben). Darstellung, Eigenschaften. Dieselben[4]). — $C_{14}H_{22}O_8$, *Butantetracarbonsäuredipropylester.* $C_4H_6\{(COOH)_2 / (COOC_3H_7)_2$. Schmelzp. 129° aus der n-Säure (l. c.). — $C_{16}H_{26}O_8$, *Butantetracarbonsäuretetraäthylester.* $C_2H_5O.CO.CH_2.CH(CO.OC_2H_5).CH(CO.OC_2H_5).CH_2.CO.OC_2H_5$. Schweres Oel, destillirt bei etwa 300°, aus der n-Säure (l. c.). — $C_{12}H_{16}O_8$, *Trimethylentricarbonsäureessigsäuremethylester.* Eine Form: Schmelzp. 67° aus Pyrazolintricarbonessigsäureester. E. Buchner und H. Witter[5]) begründen die folgende Configuration:



$C_{12}H_{12}O_8$, *Fumar-* u. *Maleïnsäureäthylenester* (bimer?). a) Schmelzp. 109 bis 110°. Aus fumarsaurem Silber und Aethylenbromid.

a) $H.C.CO.O.CH_2.CH_2.O$ / $O.CO.C.H$ / $CH_2—CH_2.O.CO.C.H$

b) $H.C.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.C.H$ / $H.C.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.C.H$

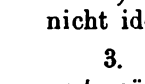
---

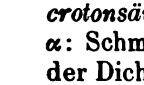
[1]) Ber. 27, 1127. — [2]) Daselbst, S. 1114—1132. — [3]) Daselbst, S. 1123, 1126. — [4]) Daselbst, S. 1123. — [5]) Daselbst, S. 869—876.

Digitized by Google

b) Farbloser, durchsichtiger, sehr zäher Gummi, aus maleïnsaurem Silber und Aethylenbromid. Darstellung, Eigenschaften, Zersetzungen. D. Vorländer[1]). Aus b) entsteht durch Umlagerung ein *dritter* Ester, krystallinisch, Schmelzp. 90 bis 92°, welcher wie a) durch Barytwasser zu Fumarsäure gespalten wird, aber nicht identisch mit a) ist.

3. **Bestandtheile: C, H, O, Cl.** $C_5H_7O_2Cl$, *Methylchlorcrotonsäuren.* $CH_3.CCl:C(CH_3).COOH$. Beide Modificationen α: Schmelzp. 73° und β: Schmelzp. 55° entstehen beim Erhitzen der Dichlordimethylbernsteinsäure mit Wasser im Rohr. R. Otto[2]). Krystallographisches von beiden Säuren: Derselbe[3]). — C_4HO_3Cl, *Chlormaleïnsäureanhydrid.* Darstellung aus Isodichlorbernsteinsäureanhydrid. Siedep. 194°. Die von W. H. Perkin[4]) beobachteten Schmelzpunkte des Körpers: 0° (labil) und 34,5° (stabil) wurden bestätigt. Ueberführung in die Säure: B. de St. J. van der Riet[5]). — $C_4H_2O_3Cl_2$, *Dichlorbernsteinsäureanhydrid.* Allo: Schmelzp. 95°. Aus Maleïnsäureanhydrid und Chlor. Darstellung, Eigenschaften. Liefert die Säure vom Schmelzp. 175°. A. Michael[6]). Vgl. B. de St. J. van der Riet[7]).





$C_4H_3O_4Cl$, *Chlormaleïnsäure*[8]). $HO.CO.CCl:CH.COOH$. Sintert bei 95°, schmilzt bei 108°. Darstellung aus dem Anhydrid (s. C_4HO_3Cl). Eigenschaften, KH-, Ba-, Sr-Salz; Ueberführung in Chlorfumarsäure. Addition von Chlor. B. de St. J. van der Riet[9]).

$C_4H_4O_4Cl_2$, *Dichlorbernsteinsäuren*, $HO.CO.CHCl.CHCl.COOH$. a) Schmelzp. 215°; b) Iso = Allo: Schmelzp. 170°. Darstellung von a) aus Fumarsäure und Chlor, Eigenschaften, Sr-, Ca-, Ba-, Zn-, Ag-, Cu-, Cd-Salz. Veresterungen (s. unten). H. Kirchhoff[10]). Darstellung aus dem Anhydrid (s. oben); Eigenschaften; $(NH_4)_2$-, Ca-, Ba-, Sr-, Pb-, Cu-Salz. Veresterungen s. unten. B. de St. J. van der Riet[11]). — $C_6H_8O_4Cl_2$. *Dichlorbernsteinsäuredimethylester.* $CH_3O.CO.CHCl.CHCl.CO.OCH_3$. a) Schmelzp. 31,5 bis 32° aus der a-Säure (s. oben). Darstellung, Eigenschaften. H. Kirchhoff[12]). b) Oel aus der b-Säure (s. oben). Darstellung. B. de St. J. van der Riet[13]). —

[1]) Ann. Chem. 280, 188—197. — [2]) Ber. 27, 948—949. — [3]) Daselbst, S. 1351—1352. — [4]) Chem. Soc. J. 53, 698. — [5]) Ann. Chem. 280, 226. — [6]) J. pr. Chem. 46, 392. — [7]) Ann. Chem. 280, 218. — [8]) Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch, S. 615. — [9]) Ann. Chem. 280, 222—231. — [10]) Daselbst, S. 210—215. — [11]) Daselbst, S. 219—222. — [12]) Daselbst, S. 215. — [13]) Daselbst, S. 222.

Digitized by Google

$C_8H_{12}O_4Cl_2$, *Dichlorbernsteinsäurediäthylester.* $C_2H_5O.CO.CHCl.CHCl.COOC_2H_5$. a) Schmelzp. 61,75 bis 62°, glänzende Nadeln, aus der a-Säure (s. oben). Darstellung, Eigenschaften. H. Kirchhoff[1]). — b) Farbloses Oel. Darstellung, Eigenschaften. B. de St. J. van der Riet[2]).

4. **Bestandtheile: C, H, O, Br.** $C_4H_5O_2Br$, *α-Bromcrotonsäuren.* $CH_3.CH:CBr.COOH$. J. H. van't Hoff[3]) nimmt Stereoisomerie an. α) = cis: Schmelzp. 106,5°; β) trans = Allo: Schmelzp. 92°. Literatur s. Beilstein's Handbuch[4]). — $C_4H_5O_2Br$, *β-Bromcrotonsäuren.* $CH_3.CBr:CH.COOH$. J. H. van't Hoff[3]) nimmt Stereoisomerie an. α) cis: Schmelzp. 94,5 bis 95°; β) trans = Allo: Schmelzp. fehlt (?). Literatur s. Beilstein's Handbuch[5]). — $C_4H_5O_2Br$, *Brommethacrylsäuren.* $Br.CH:C(CH_3).COOH$. J. H. van't Hoff[3]) nimmt Stereoisomerie an, ohne sich über die Configurationen zu äufsern. a) Schmelzp. 62 bis 63°; b) Schmelzp. 65 bis 66°. Literatur s. Beilstein's Handbuch[6]). — $C_8H_{13}O_2Br$, *α-Bromhexahydro-p-toluylsäure.* $CH_3.CH:[CH_2]_4:CBr.COOH$. A. Einhorn und R. Willstätter[7]) haben nur *eine* Form (Schmelzp. 71 bis 72°) isolirt und untersucht.

$C_3H_4O_2Br_2$, *α-β-Dibrompropionsäuren.* $Br.CH_2.CHBr.COOH$. R. Thomas-Mamert[8]) hat die β-Dibrompropionsäure dargestellt ($CHBr_2.CH_2.COOH$). Sie ist (Schmelzp. 71°) mit keiner der beiden Modificationen der α-β-Säure[9]) identisch. — $C_6H_{10}O_2Br_2$, *α-β-Dibromcapronsäuren.* $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.COOH$. α) Schmelzp. 71 bis 71,5° aus α-β-Hexensäure und Brom. β) Schmelzp. 68,2 bis 68,5° aus Sorbinsäure und Bromwasserstoff. Darstellung, Eigenschaften. R. Fittig und C. F. Baker[10]). Die Art der Isomerie ist nicht entschieden.

$C_4H_2O_3Br_2$, symm. *Dibrombernsteinsäureanhydride* (I). Darstellung aus Maleïnsäureanhydrid. Verhalten: H. Kirchhoff[11]). — $C_6H_4O_3Br_2$, *Dibromtetramethylendicarbonsäureanhydrid* (II).

I. $\begin{matrix} Br.CH—CH.Br \\ OC.O.CO \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2.CBr.CO \\ CH_2.CBr.CO \end{matrix}\!\!>\!O$

Cis-Form: Schmelzp. 103 bis 104°; Siedep. 180 bis 185°. Aus der Säure (s. $C_6H_6O_4Br_2$). Eigenschaften. Wasser erzeugt die Cis-Säure

---

[1]) Ann. Chem. 280, 214—215. — [2]) Daselbst, S. 222—223. — [3]) Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl., S. 74. — [4]) 3. Aufl., I., S. 508, 510. — [5]) Daselbst, S. 508. — [6]) Daselbst, S. 511. — [7]) Ann. Chem. 280, 161—162. — [8]) Compt. rend. 118, 652. — [9]) Bischoff-Walden, Handbuch, S. 518. — [10]) Ann. Chem. 283, 121—122. — [11]) Daselbst 280, 207.

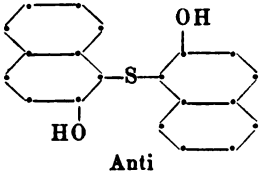
Digitized by Google

(Schmelzp. 204 bis 205°). Ob Bromwasserstoff das Anhydrid in eine Trans-Säure überführt, bleibt unentschieden. W. H. Perkin [1]).

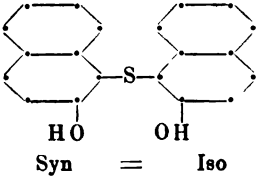
$C_5H_5O_4Br$, *Bromcitra-* und *-mesaconsäure.* $HO.CO.C(CH_3):CBr.COOH$. a) Citra: Geht leicht in Anhydrid über. Literatur s. Beilstein's Handbuch [2]). b) Mesa: Schmelzp. 220°. Darstellung, Eigenschaften, Verhalten, KH-, Ba-, Ca-, Zn-, Ag-Salz. W. Lossen und O. Gerlach [3]). Schmelzp. 215 bis 217°. Darstellung, Eigenschaften, Verhalten: A. Michael und G. Tissot [4]).

$C_4H_4O_4Br_2$, symm. *Dibrombernsteinsäuren.* $HO.CO.CBrH.CBrH.COOH$. Darstellung beider Isomeren, Eigenschaften, Verhalten. Iso-Ca-Salz: H. Kirchhoff [5]). — $C_6H_6O_4Br_2$, *Dibromtetramethylendicarbonsäure.* $\begin{matrix}CH_2.CBr.COOH\\CH_2.CBr.COOH\end{matrix}$ Cis-Form: Schmelzp. 202 bis 205°. Aus Tetramethylendicarbonsäureanhydrid, Phosphor und Brom. W. H. Perkin [6]). — $C_7H_8O_4Br_2$, *Dibrompentamethylendicarbonsäure.* $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CBr.COOH\\CH_2.CBr.COOH\end{matrix}$ Schmelzp. 183 bis 184°. Aus Cis-Pentamethylendicarbonsäure. Das Anhydrid konnte nicht erhalten werden. Derselbe [7]). — $C_8H_{10}O_4Br_2$, *Dibromtetramethylendicarbonsäuredimethylester.* $\begin{matrix}CH_2.CBr.CO.OCH_3\\CH_2.CBr.CO.OCH_3\end{matrix}$ Schmelzp. 88 bis 89°. Aus der Säure (s. oben). Möglicherweise existirt ein stereoisomerer flüssiger Ester: Siedep. 190 bis 195° oder 195 bis 200° (50 mm). Derselbe [8]). — $\begin{matrix}CHBr.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CHBr\\CHBr.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CHBr\end{matrix}$ $C_{12}H_{12}O_8Br_4$, *Bimerer Dibrombernsteinsäureäthylenester.* a) Schmelzp. 96° aus Fumarsäureäthylenester (s. $C_{12}H_{12}O_8$) und Brom. b) Schmelzp. gegen 80° aus Maleïnsäureäthylenester. Darstellung, Eigenschaften: D. Vorländer [9]).

5. **Bestandtheile: C, H, O, S.** $C_{20}H_{14}O_2S$, *Dioxydinaphtylsulfid.* $HO.C_{10}H_6.S.C_{10}H_6.OH$. *Anti:*



Anti



Syn = Iso

Schmelzp. 211°. Farb-

[1]) Chem. Soc. J. 65, 969. — [2]) 3. Aufl., I, S. 709. — [3]) Ber. 27, 1851—1856. — [4]) Daselbst, S. 2130. — [5]) Ann. Chem. 280, 209. — [6]) Chem. Soc. J. 65, 967. — [7]) Daselbst, S. 980. — [8]) Daselbst, S. 967. — [9]) Ann. Chem. 280, 190, 194.

Digitized by Google

lose, durchsichtige, kleine, rundum ausgebildete Krystalle von starkem Glanz, oder lange seideglänzende Nadeln (aus sehr concentrirter alkoholischer oder Essigätherlösung), die mit der Zeit im Lösungsmittel von selbst in die erste Form übergehen. — Darstellung, Löslichkeit, Molekulargewicht, Verhalten zu Reagentien. Bleisalz. Acetylderivat: Schmelzp. 193°. — *Syn = Iso*: Schmelzp. 152°. Lange, hellgelbe Nadeln. Darstellung, Löslichkeit, Molekulargewicht, Bleisalz, Acetylderivat (gelb): Schmelzp. 147 bis 148°. Geht beim Kochen mit Alkalilösung in Anti über. — R. Henriques[1]).

$C_6H_{12}S_3O_6$, *Trimethyltrimethylentrisulfon.* Aus beiden Trithioacetaldehyden entsteht dasselbe Trisulfon. Erörterung der Stereoisomeriemöglichkeit des gezeichneten Typus; Nachweis, dafs auch die Methyl-, Aethyl-, Benzylverbindungen keine Isomerie zeigen. E. Lomnitz[2]).

$CH_3.HC.SO_2.CH.CH_3$
$O_2S.CH.SO_2$
CH_3

6. **Bestandtheile: C, H, N.** $C_{13}H_{14}N_2$, *Methylendiphenyldiimid*, $C_6H_5.NH.CH_2.NH.C_6H_5$. Aus Formaldehyd und Anilin entsteht eine Base vom Schmelzp. 64 bis 65°, daneben ein Körper, Schmelzp. 192°, von welchem C. Eberhardt und Ad. Welter[3]) vermuthen, dafs er ein Polymeres darstelle. Die bei 64 bis 65° schmelzenden, anfangs glänzenden Krystalle verwittern an der Luft und zeigen alsdann einen niedrigeren Schmelzp. (l. c.). — $C_{15}H_{18}N_2$, *Methylendi-o-tolyldiimid.* $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. Darstellung wie von Vorigem. Schmelzp. 52°, farblose, prismatische Nadeln. C. Eberhardt und Ad. Welter[4]). Die Autoren haben die abweichenden Angaben von H. Grünhagen[5]) nicht besprochen. — $C_{15}H_{18}N_2$, *Methylendi-p-tolyldiimid.* $CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *Eine* Modification, Schmelzp. 86°, silberglänzende Blättchen. C. Eberhardt und Ad. Welter. Vergl. dagegen H. Grünhagen[5]). — $C_{16}H_{18}N_2$(?), *Anhydroformaldehyd-p-toluidin* $(CH_3.C_6H_4.N:CH_2)_2$ [?]. Zwei Modificationen, Schmelzp. 123° und Schmelzp. 207 bis 209°, über welche nähere Angaben fehlen. C. Eberhardt und Ad. Welter[6]). — $C_{16}H_{18}N_2$, *Aethylidenanilin.* $(C_6H_5N:CH.CH_3)_2$. a) Schmelzp. 126°, kurze, dicke, glasglänzende Krystalle des hexagonalen Systems. b) Schmelzp. 85,5°, sehr lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Darstellung aus Anilin und Acetaldehyd. Eigenschaften, Umlage-

[1]) Ber. 27, 2996, 3000. — [2]) Daselbst, S. 1667—1672. — [3]) Daselbst, S. 1806—1807. — [4]) Daselbst, S. 1808. — [5]) Ann. Chem. **256**, 305. — [6]) Ber. 27, 1808.

Digitized by Google

rungen, Benzoylirung, Acetylirung. W. v. Miller und J. Plöchl[1]). Vergl. oben „Allgemeines". — $C_{13}H_{10}N_2$, *Carbodiphenylimid.* $C_6H_5N:C:N.C_6H_5$. J. H. van't Hoff[2]) hebt die Analogie mit den Dioximen hervor und hält in Analogie der Gebilde XYC :C:CXY optische Activität für möglich. W. v. Miller und J. Plöchl[3]) bestreiten, dafs Stereoisomerie vorliegt. C. Schall[4]) fand, dafs die α- und β-Form in Lösung gleiches Molekulargewicht, die γ-Form aber in Uebereinstimmung mit den Angaben von W. v. Miller und J. Plöchl die dreifache Molekulargröfse besitzt. Das von letzteren Autoren als Beweis gegen die Stereoisomerie herangezogene Verhalten der Isomeren gegen *Blausäure* will C. Schall nicht gelten lassen, da bei den Oximen ähnliche Unterschiede beobachtet werden. Uebergänge der Modificationen, optische Inactivität der γ-Form, sowie des Carbophenyl-o-tolylimids ($C_6H_5 . N : C : N . C_7H_7$) und Discussion der Configurationen. C. Schall[5]). — $C_{20}H_{18}N_2$, *Tetrahydrodiphenylchinoxaline.* α) Schmelzp. 105 bis 106°, farblose Blättchen; β) Schmelzp. 142,5°, Nädelchen. Darstellung aus Diphenylchinoxalin mit Natrium und Alkohol. Trennung, Eigenschaften, ClH-Salze, Acetylirung, Versuche zur Umwandlung, Vergleich der Isomerie mit der cis-trans-Isomerie der Hexahydrophtalsäuren. O. Hinsberg und F. König[6]).

$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH.C_6H_5\\NH.CH.C_6H_5\end{matrix}$

$C_{12}H_{11}N_3$, *Diazoamidobenzol.* $C_6H_5N:N.NH.C_6H_5$. Die vermeintliche Isomerie[7]) (Anti, Schmelzp. 96°; Syn, Schmelzp. 75°) wird von Hantzsch[8]) widerrufen. Vergl. E. Bamberger[9]). — $C_{14}H_{15}N_3$, *„p-Toluolsyndiazotoluid".* Durch den Widerruf von A. Hantzsch[8]) fallen die Configurationserörterungen[7]) fort.

7. **Bestandtheile: C, H, O, N.** C_2H_5ON, *Acetaldoxime.* $CH_3.CH:N.OH$. Molekulargewichtsbestimmungen; specifisches Gewicht; magnetische Rotation. Die bei 12° schmelzende β-Form soll keine reine Verbindung, sondern eine Lösung der α-Form in der reinen β-Form sein; Chlorhydrate; Einwirkung von Essigsäureanhydrid. W. Dunstan und T. S. Dymond[10]). — C_3H_7ON, *Propionaldoxime.* $CH_3.CH_2.CH:N.OH$. a) Syn; Schmelzp. 131°. W. Dollfufs[11]); b) Anti: Schmelzp. 21,5°. Entsteht neben a). W. Dunstan und T. S. Dymond[12]). — C_4H_9ON, *Isobutyraldoxim.*

[1]) Ber. 27, 1297—1304. — [2]) Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 131, 133. — [3]) Ber. 27, 1283. — [4]) Daselbst, S. 2260. — [5]) Daselbst, S. 2696—2700. — [6]) Daselbst, S. 2183—2185. — [7]) Daselbst, 1860—1861. — [8]) Daselbst, S. 2968. — [9]) Daselbst, S. 2596. — [10]) Chem. Soc. J. 65, 206—228. — [11]) Ber. 25, 1915. — [12]) Chem. Soc. J. 65, 221.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

$(CH_3)_2CH.CH:N.OH$. Versuche, die Existenz einer flüssigen Form neben der festen (Schmelzp. 139 bis 140°) nachzuweisen. W. Dunstan und T. S. Dymond[1]). — $C_8H_{15}ON$, *Hexahydro-p-toluylsäureamide.* $CH_3.CH:[CH_2]_4:CH.CO.NH_2$. a) Schmelzp. 220 bis 221°. G. Serebrjakoff[2]); b) Schmelzp. 176 bis 178°. A. Einhorn und R. Willstätter[3]). Aus den stereoisomeren Säuren (siehe $C_8H_{14}O_2$). — $C_8H_{13}ON$, *Aethylcyclopentencarbonsäureamide.* $C_2H_5.CH.CH_2.CH.CO.NH_2$ (CH ═ CH) α) Schmelzpunkt 158°; β) Schmelzp. 185°. Aus den isomeren Säuren (s. $C_8H_{12}O_2$). A. Einhorn und R. Willstätter[4]). — C_7H_7ON, *Benzaldoxime.* $C_6H_5.CH:N.OH$. Die seither nur flüssig erhaltene α-Form schmilzt bei 34°. Darstellung, Umlagerung, Chlorhydrate beider Formen: α) Schmelzp. 103°; β) Schmelzp. 66 bis 67°; β-BrH: Schmelzp. 77 bis 78°. β-Difluorhydrat; Sulfate. W. R. Dunstan und C. M. Luxmoore[5]). — C_8H_9ON, *Tolylaldoxime.* $CH_3.C_6H_4.CH:N.OH$. *Meta:* α) Syn: Schmelzp. 97 bis 99°; β) Anti: Schmelzp. 75°. *Para:* α) Syn: Schmelzp. 108 bis 110°; β) Anti: Schmelzp. 79 bis 80°. A. Hantzsch[6]). — C_8H_9ON, *p-Methylendihydrobenzoësäureamide.* H.C(CH:CH)(CH$_2$)(CH:CH)C.CO.NH$_2$ a) Schmelzpunkt 90°, aus der flüssigen Säure (s. $C_8H_8O_2$); b) Schmelzpunkt 101 bis 102°, aus der Säure vom Schmelzp. 55 bis 56°. A. Einhorn und Willstätter[7]). — $C_{11}H_{15}ON$, *p-Isobutylsalicylaldoxim.* $HO^1.C_4H_9^4.C_6H_3^2$-CH:NOH Aus dem Aldehyd wird mit Hydroxylamin in nahezu quantitativer Ausbeute nur eine Form, lange monokline Nadeln, Schmelzp. 112°, erhalten. F. B. Dains und J. R. Rothrock[8]). — C_9H_9ON, *α-Hydrindonoxim.* C_6H_4(CH$_2$.CH$_2$)(C:NOH) F. St. Kipping[9]) versuchte vergeblich die bei 143 bis 144° schmelzende Verbindung in eine isomere Form umzulagern. — C_9H_9ON, *Zimmtaldoxim.* $C_6H_5.CH:CH.CH:N.OH$. Neben der von W. Dollfufs[10]) beschriebenen Syn-Form, Schmelzp. 135°, entsteht auch die Antiform, Schmelzp. 64 bis 65°. Darstellung, Eigenschaften, Umlagerung in die Syn-Form, Acetylirung. E. Bamberger und C. Goldschmidt[11]). — $C_{19}H_{23}ON$, *p-Xyläthyl-p-xylylketoxim.* Ch. Moureu[12]) erhielt nur eine bei 84° schmelzende Form. $C_{24}H_{21}ON$, *Triphenyl-*

[1]) Chem Soc. J. 65, 226. — [2]) J. pr. Chem. 49, 80. — [3]) Ann. Chem. 280, 156. — [4]) Daselbst, S. 131, 135. — [5]) Ber. 27, Ref. S. 599. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 523, 525. — [7]) Ber. 27, 2828. — [8]) Am. Chem. J. 16, 638. — [9]) Chem. Soc. J. 65, 490. — [10]) Ber. 25, 1919. — [11]) Daselbst 27, 3428. — [12]) Ann. chim. phys. [7] 2, 207.

Digitized by Google

$$\begin{matrix}1\,CH_3\\4\,CH_3\end{matrix}>C_6H_3-C(:N.OH)-CH_2-CH_2-\overset{2}{C_6H_3}<\begin{matrix}CH_3\,1\\CH_3\,4\end{matrix}$$

ketoxim-R-hexene. Aus den isomeren Ketonen (s. $C_{24}H_{29}O$) entstehen isomere Oxime. a) Schmelzp. 120° aus dem Keton vom Schmelzp. 138°; b) Schmelzp. 209° aus dem Keton vom Schmelzp. 186°. E. Knövenagel[1]). Die Isomerie dürfte wie bei den Ketonen auf der verschiedenen Lage der Doppelbindung beruhen.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5.CH.C{=}CH\\C_6H_5.CH.CH_2.C{=}N.OH\end{matrix}$$

$C_6H_6ON_2$, *Diazobenzolhydrate.* $C_6H_5.N:N.OH$. Configurationsverhältnisse. A. Hantzsch[2]). Deutung des Zerfalls daselbst. Vergl. hierzu E. Bamberger[3]) und oben „Allgemeines". — $C_8H_6ON_2$, *p-Cyanbenzaldoxim.* $CN.C_6H_4.CH:N.OH$. α) Syn: Schmelzp. 143 bis 145°; β) Anti: Schmelzp. 180°. A. Hantzsch[4]). Vergl. den Abschnitt: „Abspaltungen". — $C_{10}H_8ON_2$, *Diazonaphtalinhydrat.* $C_{10}H_7.N:N.OH$. Erörterung der Configuration. A. Hantzsch[5]). — $C_{18}H_{20}ON_2$, *Acetylbisäthylidenanilin.* $C_6H_5.N:CH.CH_2.CH(CH_3).N(CO.CH_3).C_6H_5$. a) Schmelzp. 188° aus der bei 125° schmelzenden Base, $C_{16}H_{18}N_2$ (s. d.). W. v. Miller und J. Plöchl[6]), b) amorph, bernsteingelb[7]), aus der Base vom Schmelzp. 85,5°. — $C_{20}H_{18}ON_2$, *Benzoïnhydrazone.*

α) $\begin{matrix}C_6H_5.C.CH(OH).C_6H_5\\C_6H_5.NH.N\end{matrix}$ β) $\begin{matrix}C_6H_5.C.CH(OH).C_6H_5\\N.NH.C_6H_5.\end{matrix}$

A. Smith und J. H. Ransom[8]) nehmen Stereoisomerie an: α) stabil, Schmelzp. 158 bis 159°; β) labil, Schmelzp. 106°. Darstellung, Eigenschaften, Molekulargewicht, Einwirkung von Benzaldehyd, von Phenylhydrazin, Umwandlung von β) in α). — $C_{23}H_{22}ON_2$, *Benzoylbisäthylidenanilin.* $C_6H_5.N:CH.CH_2.CH(CH_3).N(CO.C_6H_5).C_6H_5$. a) Schmelzp. 218° aus der Base vom Schmelzp. 126°, b) Schmelzp. 186° aus der Base vom Schmelzp. 85,5° (s. $C_{16}H_{18}N_2$). Letztere erleidet bei der Benzoylirung eine partielle Umwandlung und Zersetzung. W. v. Miller und J. Plöchl[9]). —

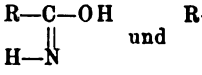
$C_5H_9O_2N$, *Isobutyrylameisensäureamid.* $(CH_3)_2.CH.CO.CO.NH_2$. Die bei 106 bis 107° schmelzende Verbindung löst sich in kalter Kalilauge. Salzsäure fällt daraus eine bei 146° schmelzende Modification. K. Brunner[10]) läſst es unentschieden, ob hier ein

---

[1]) Ann. Chem. 281, 71. — [2]) Ber. 27, 1703, 1858. — [3]) Daselbst, S. 2590. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 522. — [5]) Ber. 27, 1703, 1858. — [6]) Daselbst 25, 2031. — [7]) Daselbst 27, 1303. — [8]) Amer. Chem. J. 16, 108—115. — [9]) Ber. 25, 2031; 27, 1302. — [10]) Monatsh. Chem. 15, 761.

Digitized by Google

Bimeres vorliegt nach Analogie der von C. A. Bischoff und P. Walden[1]) beobachteten Fälle oder stereochemische Isomerie:



$C_{11}H_{21}O_2N$, *Isonitrosomethylnonylketon.* M. Fileti und G. Ponzio[2]) erhielten nur eine bei 56 bezw. 58° schmelzende Modification. — $C_8H_9O_2N$, *Phenoxylacetoxim.* $C_6H_5.O.CH_2.CH:N.OH$. Schmelzp. 95°, schön ausgebildete Prismen; besitzt die Syn.-Form, da es durch Essigsäureanhydrid glatt in Nitril gespalten wird. C. Pomeranz[3]). — $C_8H_9O_2N$, *Methylbenzhydroxamsäuren.* $C_6H_5.C(:NOH).OCH_3$. α-Form: Schmelzp. 64 bis 65°. W. Lossen und J. Zanni[4]). Vergebliche neuere Versuche zur Darstellung[5]). Wahrscheinlich rhombisch. — β-Form: Schmelzp. 101°. Darstellungen, krystallographisches: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch; Chlorhydrat, Einwirkung von Benzoylchlorid, p-Toluylchlorid, Spaltung des Chlorhydrates: W. Lossen[6]), Methylirung der β-Form. Derselbe[7]). — $C_9H_{11}O_2N$, *Aethylbenzhydroxamsäuren.* $C_6H_5.C(:NOH).OC_2H_5$. Molekulargewicht der α- und β-Form sind gleich. Beide Formen liefern Chlorhydrate, aus denen jede einzelne Modification durch Sodalösung regenerirt wird. — Darstellung aus α-benz-p-tolylhydroxamsaurem Aethyl (α-Form), aus β-benz-p-tolylhydroxamsaurem Aethyl (β-Form) mittelst Kalilauge. — Ueberführung in die p-Tolylderivate. — Darstellung aus Dibenzhydroxamsäureäther und alkoholischem Ammoniak. — Beobachtungen über das Auftreten einer neuen, bei ca. 40° schmelzenden Modification. W. Lossen[8]). Methylirung[9]) giebt aus beiden Formen dasselbe Product: Schmelzpunkt 151°. — $C_9H_{11}O_2N$, *p-Aethoxylbenzaldoxime.* $C_2H_5.O.C_6H_4.CH:N.OH$. α) Syn., Schmelzp. 157°, β) Anti, Schmelzp. 118°. A. Hantzsch[10]). Vergl. den Abschnitt: „Abspaltungen". — $C_{10}H_{13}O_2N$, *Propylbenzhydroxamsäuren.* $C_6H_5.C(:NOH).OC_3H_7$. α-Form: Schmelzp. 33,5°. Darstellung, Eigenschaften, Krystallographisches (Monoklin), Natriumsalz. — β-Form: Schmelzp. 47,5 bis 48°. Angaben wie für α; aufserdem Einwirkung von Benzoylchlorid, Spaltung des Chlorhydrates. W. Lossen[11]). — $C_{10}H_{13}O_2N$, *Aethyltolylhydroxamsäuren.* $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).OC_2H_5$. 1. Meta-

[1]) Ann. Chem. 279, 76 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 294—296. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 746. — [4]) Ann. Chem. 182, 226. — [5]) Daselbst, 281, 199. — [6]) Daselbst, S. 200—202. — [7]) Daselbst, S. 217. — [8]) Daselbst, S. 195—199. — [9]) Ann. Chem. 281, 216. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 518. — [11]) Ann. Chem. 281, 202—207.

Digitized by Google

Verbindung: dickflüssiges Oel; 2. Para-Verbindungen: α-Form Schmelzp. 34°, β-Form Schmelzp. 103°. Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Chlorhydrate, Zersetzungen. W. Lossen[1]). Methylirung und Aethylirung der p-β-Form[2]). — $C_9H_9O_2N$, *Benzaldoximacetate.* $C_6H_5.CH:N.O.CO.CH_3$. α) Anti, Schmelzp. 14 bis 16°. W. R. Dunstan und C. M. Luxmoore[3]). β) Syn., Schmelzp. 55 bis 56°. A. Hantzsch[4]). — $C_{10}H_{11}O_2N$, *p-Tolylaldoximacetat.* $CH_3.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Existirt nur in der Syn.-Form: Schmelzp. 85°. A. Hantzsch[5]). — $C_{13}H_{17}O_2N$, *Benzyl-β-amidocrotonsäureäthylester.* α) Schmelzp. 79 bis 80°. β) Schmelzp. 21 bis 21,5°. Beide Ester entstehen neben einander aus Acetessigester und Benzylamin. α) geht durch Schmelzen in β), dieser unter dem Einfluſs des Lichtes in α) über. Darstellung, Eigenschaften, Zersetzungen. R. Möhlau[6]). — $C_6H_5.CH_2.NH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ / $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.O.C_2H_5$

$C_{11}H_{11}O_2N$, *Zimmtaldoximacetate.* $C_6H_5.CH:CH.CH:N.O.CO.CH_3$, α) Syn., Schmelzp. 69 bis 70°. W. Dollfuſs[7]), b) Anti, Schmelzp. 35,5°. Darstellung, Trennung, Uebergang. E. Bamberger und C. Goldschmidt[8]). — $C_{12}H_{11}O_2N$, *Tetramethylendicarbonsäurephenylimid.* (I.) Die Cis-Form, Schmelzp. 127°, erhielt W. H. Perkin[9]) aus dem Säureanhydrid und Anilin.

I. $\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\ \dot{}\\ CH_2.CH.CO\end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$ II. $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\ \dot{}\\ CH_2.CH.CO\end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$

$C_{13}H_{13}O_2N$, *Pentamethylendicarbonsäurephenylimid.* (II.) Cis-Form Schmelzp. 89°. W. H. Perkin[10]). —

$C_6H_{10}O_2N_2$, *Tetramethylendicarbonsäurediamid.* Die cis-Form, Schmelzp. 228°, entsteht aus dem Dimethylester mit wässerigem Ammoniak. W. H. Perkin[11]). — $C_6H_6O_2N_2$, *Diazobenzolsäure.* — Dieselbe wird von A. Hantzsch[12]) als Benzolazoxyhydrat (I) bezeichnet und stereochemisch als das oxydirte Antidiazobenzolhydrat (II) aufgefaſst:

$\begin{matrix}CH_2.CH.CO.NH_2\\ \dot{}\\ CH_2.CH.CO.NH_2\end{matrix}$

I. $\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \dot{}\\ N.OH\end{matrix}\!\!>\!O$ ← II. $\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \dot{}\cdot\\ N.OH.\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}C_6H_5.N.H\\ \dot{}\\ ONO\end{matrix}$

E. Bamberger[13]) hält die Formel der Diazobenzolsäure (III) aufrecht. — $C_{10}H_8O_2N_2$, *p-Cyanbenzaldoximacetat.* Syn.-Form: Schmelzp. 122 bis 124°. A. Hantzsch[14]). — $C_{24}H_{22}O_2N_2$, *Diacetyltetrahydro-*

[1]) Ann. Chem. 281, 208—212. — [2]) Daselbst, S. 218. — [3]) Ber. 27, Ref., S. 600. — [4]) Ber. 27, 38. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 523. — [6]) Ber. 27, 3376—3380. — [7]) Daselbst 25, 1920. — [8]) Daselbst 27, 3429. — [9]) Chem. Soc. J. 65, 584. — [10]) Daselbst, S. 589. — [11]) Daselbst, S. 583. — [12]) Ber. 27, 1729—1731. — [13]) Daselbst, S. 2602. — [14]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 522.

Digitized by Google

diphenylchinoxaline. α) Schmelzp. 170°, aus der Base $C_{20}H_{18}N_2$ $C_6H_4<^{N(CO.CH_3).CH.C_6H_5}_{N(CO.CH_3).CH.C_6H_5}$ (s. d.) vom Schmelzp. 105 bis 106°. β) Schmelzp. 192,5°, aus der bei 142,5° schmelzenden Base. O. Hinsberg und F. König[1]).

$C_{11}H_{11}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigester.* $C_6H_5.N:N.CH(CN).CO.OC_2H_5$, oder Cyanessigesterhydrazon, $C_6H_5.NH.N:C(CN).CO.OC_2H_5$. α) Schmelzp. 108°, β) Schmelzp. 82°. Ob es sich bei diesen und den folgenden Isomeren um Bindungsisomere = Tautomerie im Sinne obiger Formeln oder um stereoisomere Hydrazone handelt, ist nicht entschieden. F. Krückeberg[2]). Vergl. L. Claisen[3]). — $C_{12}H_{13}O_2N_3$, *Toluolazocyanessigester* oder Cyanessigestertolylhydrazon. Ortho: Schmelzp. 85° (labil) und Schmelzp. 133° (stabil). Para: Schmelzp. 116 bis 118° (labil) und Schmelzp. 75° (stabil). — $C_{13}H_{15}O_2N_3$, *m-Xylolazocyanessigester.* Labil: Schmelzp. 74 bis 75°; stabil: Schmelzp. 166°. — $C_{14}H_{17}O_2N_3$, *Pseudocumolcyanessigester.* Labil: Schmelzp. 100°; stabil: Schmelzp. 136°. Vergl. $C_{11}H_{11}O_2N_3$. F. Krückeberg[4]). —

$C_{18}H_{35}O_3N$, *Ketoximstearinsäuren.* $C_8H_{17}.C(:NOH).(CH_2)_7.COOH$. J. Baruch[5]) glaubt, dafs die aus Ketostearinsäure und Hydroxylamin entstehende Ketoximsäure ein Gemisch zweier Stereoisomeren sei. — $C_{22}H_{43}O_3N$, *Ketoximbehensäuren.* $C_8H_{17}.C(:NOH)(CH_2)_{12}.COOH$. Aus der Untersuchung der Spaltungsproducte schliefst J. Baruch[6]), dafs die Ketoximsäure ein Gemisch der Syn- und Anti-Form darstellt. — $C_5H_7O_3N$, *Methylfumaraminsäure.* $HO.CO.CH:CH.CO.NH.CH_3$. Längliche Prismen, Schmelzp. 208°. Aus Dimethylasparagin und Jodmethyl. Na-, K- (Krystallographisches), Pb-, Cu-, Ba-, Cd-, Ag-Salz. Wässeriges Kali spaltet in Methylamin und Fumarsäure. W. Körner und A. Menozzi[7]). — E. Giustiniani[8]) hatte aus sogen. Methylfumarimid (Schmelzp. 90 bis 92°) eine von ihm als Methylfumaraminsäure bezeichnete Verbindung in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 149° erhalten, welche mit obiger wahrscheinlich structurisomer ist. — $C_9H_{11}O_3N$, *Methylanishydroxamsäuren.* $CH_3.O.C_6H_4.C(:NOH).O.CH_3$. Eine Form: Schmelzp. 113,5°. Darstellungen, Eigenschaften, Zersetzungen. W. Lossen[9]). Methylirung[10]). — $C_{10}H_{13}O_3N$, *Aethylanishydroxamsäuren.* $CH_3.O.C_6H_4.C(:NOH).O.C_2H_5$. α-Form: Schmelzp. 49°, monoklin; β-Form: Schmelzp. 97°, monoklin. Letztere schwerer

[1]) Ber. 27, 2184, 2185. — [2]) J. pr. Chem. 46, 519; 49, 327. — [3]) Ann. Chem. 277, 188. — [4]) J. pr. Chem. 49, 343. — [5]) Ber. 27, 173. — [6]) Daselbst, S. 177. — [7]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 158—161. — [8]) Gazz. chim. ital. 22, 171. — [9]) Ann. Chem. 281, 214—215. — [10]) Daselbst, S. 219.

Digitized by Google

in Kalilauge löslich als erstere, auch schwerer zu alkyliren. Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Zersetzungen. W Lossen[1]). Benzylirung[2]). — $C_8H_7O_3N$, *Piperonaloxime.* $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.OH$. Syn.: Schmelzp. 146°; Anti: Schmelzp. 104°. Acetat der Syn.-Form, Schmelzp. 95°. Spaltung des Letzteren. A. Hantzsch[3]). — $C_{11}H_{13}O_3N$, *Aethoxybenzaldoximacetat.* C_2H_5O $C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Es ist nur die Syn.-Form, Schmelzpunkt 136°, auf die Spaltungsgeschwindigkeit untersucht worden. A. Hantzsch[4]). — $C_{16}H_{21}O_3N$, *Benzoyl-o-amidohexahydrohydrozimmtsäuren.* $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.NH.CO.C_6H_5\\ CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.COOH\end{matrix}$ a) Maleïnoid, cis: Schmelzp. 196°. Aus Benzoyldekahydrochinolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Darstellung, Trennung, Eigenschaften, Ag-, Pb-Salz, Verhalten, Spaltung durch Salzsäure zu Hexahydrocarbostyril, Einwirkung von Acetylchlorid. — b) Fumaroid, trans: Schmelzp. 205°. Aus Hexahydrocarbostyril und Benzoylchlorid. Darstellung, Eigenschaften, Ag-Salz, Verhalten. Vergleich der Isomerie mit jener der Hexahydrophtalsäuren. E. Bamberger und S. Williamson[5]). — $C_{15}H_{13}O_3N$, *dibenzhydroxamsaure Methyl.* $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5).O.CH_3$. α-Form: Schmelzpunkt 53 bis 54°, rhombisch; β-Form: Schmelzp. 55,3°, triklin. Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltung. W. Lossen[6]). — $C_{16}H_{15}O_3N$, *dibenzhydroxamsaures Aethyl*, C_6H_5 $.C(NO.CO.C_6H_5).O.C_2H_5$. Molekulargewichte der α- und β-Form gleich. W. Lossen[7]). Einwirkung von alkoholischem Ammoniak[8]), von Salzsäure[9]). — $C_{16}H_{15}O_3N$, *benz-p-tolylhydroxamsaures Methyl.* $C_6H_5.C(NO.CO.C_7H_7).O.CH_3$. α-Form: Schmelzp. 108,5°, triklin; β-Form: Schmelzp. 65°, triklin. Darstellung, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltung. W. Lossen[10]). — $C_{17}H_{17}O_3N$, *dibenzhydroxamsaures Propyl.* $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5).O.C_3H_7$. α-Form: Schmelzp. 32°, rhombisch; β-Form: Schmelzpunkt 50,3°, triklin; γ-Form [?]. Schmelzp. 24°. Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Zersetzungen. W. Lossen[11]). — $C_{17}H_{17}O_3N$, *tolbenzhydroxamsaures Aethyl.* $C_7H_7.C(NO.CO.C_6H_5).O.C_2H_5$. α-Form: Schmelzp. 62°, monoklin; β-Form: Schmelzp. 51,5 bis 52°, monoklin; γ-Form: Schmelzp. 56°. Aufserdem ölige Form (?). Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltungen.

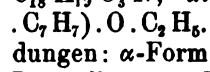
---

[1]) Ann. Chem. **281**, 212—214. — [2]) Daselbst, S. 219. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 526. — [4]) Daselbst, S. 518. — [5]) Ber. **27**, 1461—1475. — [6]) Ann. Chem. **281**, 233—238. — [7]) Daselbst, S. 232. — [8]) Daselbst, S. 197. — [9]) Daselbst, S. 221. — [10]) Daselbst, S. 249—251. — [11]) Daselbst, S. 238—244

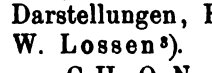
Digitized by Google

W. Lossen[1]). — $C_{17}H_{17}O_3N$, *benz-p-tolylhydroxamsaures Aethyl.* $C_6H_5.C(NO.CO.C_7H_7).O.C_2H_5$. α-Form: Schmelzp. 114,5°, triklin; β-Form: Schmelzpunkt 70°, monoklin. Darstellung, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltung. W. Lossen[2]). — $C_{18}H_{19}O_3N$, *ditolylhydroxamsaures Aethyl.* $C_7H_7.C(NO.CO.C_7H_7).O.C_2H_5$. 1. Meta-Verbindung: ölig. — 2. Para-Verbindungen: α-Form: Schmelzp. 78°, triklin; β-Form: 54°, monoklin. — Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltungen. W. Lossen[3]).

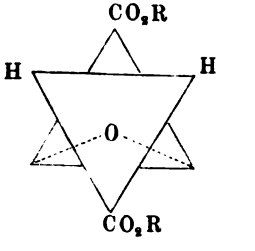
$C_6H_{10}O_3N_2$, *maleïnäthylenaminsaures Ammonium.* Additionsproduct aus Maleïnsäureanhydrid und Aethylendiamin: weifse, sehr leichte Masse, welche sich gegen 50° aufbläht und sich zwischen 90 und 110° unter Schmelzen zersetzt. F. Anderlini[4]). Die Summenformel im Original: $C_4H_2O_2C_2H_4(NH_2)_3$, ist falsch.



$C_7H_7O_3N_3$, *p-Nitrodiazobenzolmethyläther.* A. Hantzsch[5]) erklärt den Körper als der *Anti*form entsprechend. Vergl. E. Bamberger[6]). —



$C_8H_{13}O_4N$, *Aminofumarsäureester.* Darstellung aus Chlorfumarsäureester und aus Oxalessigester. R. Thomas-Mamert[7]). Die letztere Reaction ist stereochemisch veranschaulicht mit Zugrundelegung eines Modellschemas des Oxalessigesters, welches den von C. A. Bischoff[8]) für die Bernsteinsäu-



ren discutirten Modellen analog ist. Die „begünstigte Lage" leitet auch R. Thomas-Mamert von der Abstofsung der Carboxylgruppen ab.

[1]) Ann. Chem. **281**, 252—255. — [2]) Daselbst, S. 247—249. — [3]) Daselbst, S. 244—246. — [4]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 403. — [5]) Ber. **27**, 1865, 2968. — [6]) Daselbst, S. 2582 ff. und 3412—3420. — [7]) Bull. soc. chim [3] **11**, 482. — [8]) Ber. **24**, 1065.

Digitized by Google

$C_{10}H_9O_4N$, *Piperonalsynaldoximacetat.* $CH_2:O_2:C_6H_3.CH:N.O.CO.CH_3$. Spaltungsgeschwindigkeit der Syn-Form, Schmelzp. 99°. A. Hantzsch [1]). — $C_{16}H_{13}O_4N$, *anisbenzhydroxamsaures Methyl.* $CH_3.O.C_6H_4.C(NO.CO.C_6H_5).O.CH_3$. α-Form: Schmelzp. 96°, monoklin; β-Form: Schmelzp. 89°. Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches. W. Lossen [2]). — $C_{17}H_{17}O_4N$, *anisbenzhydroxamsaures Aethyl.* $CH_3.O.C_6H_4.C(NO.CO.C_6H_5).O.C_2H_5$. α-Form: Schmelzp. 79°, triklin; β-Form: Schmelzp. 51°, monoklin. Darstellung, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltungen. W. Lossen [3]). — $C_{21}H_{15}O_4N$. *Tribenzhydroxylamine.* $(C_6H_5CO)_3ON$. Molekulargewichte der α-, β- und γ-Form sind gleich. — Darstellung, Ausbeuten, Eigenschaften, Krystallographisches der γ-Form (monoklin), Spaltungen; Destillation der γ-Form, Umlagerung der α- und γ-Form in die β-Form. W. Lossen [4]). — $C_{22}H_{17}O_4N$. *Dibenz-p-tolylhydroxylamine.* $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5)O.CO.C_7H_7$. α-Form: Schmelzp. 131,5°, monoklin; β-Form: Schmelzp. 104° (?). Darstellung, Trennung, Eigenschaften. W. Lossen [5]).

$C_6H_{12}O_4N_2$, *maleïn-* und *fumarsaures Aethylendiamin.* $HO.CO.CH:CH.CO.OH$, $\begin{matrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{matrix}$. a) Maleïn: Krystalle aus siedendem Alkohol. b) Fumar: Krystallinisches Pulver, schmilzt unter rapider Zersetzung bei 210°. Darstellung aus den Componenten. F. Anderlini [6]). — $C_{10}H_{16}O_4N_2$, *maleïn- und fumarsaures Trimethylpyrazolin.* $(HOCO.CH:CH.COOH)C_3H_3N_2(CH_3)_3$. a) Maleïn: Schmelzp. 127°; b) Fumar: zähe Masse. a) Aus maleïnsaurem Hydrazin und Aceton oder aus Maleïnsäure und Dimethylketazin. b) Aus Fumarsäure und Dimethylketazin. Eigenschaften, Zersetzungen. Th. Curtius und H. A. Försterling [7]). — $C_{11}H_{14}O_4N_2$, *Diisonitrosomethylisoeugenol.*

Syn = α: Schmelzp. gegen 112°. Wahrscheinlich trimetrische Krystalle. Enthalten eine Molekel Krystallwasser, welche bei 100° entweicht. — Aus dem Peroxyd des Diisonitrosomethylisoeugenols bei der Reduction mit Zink und Essigsäure. Amphi = β: Schmelzp. 196° unter Zersetzung. Weniger löslich als die Syn-Verbindung. Farblose Krystalle, wasserfrei. Aus der Syn-Ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 526. — [2]) Ann. Chem. 281, 261—263. — [3]) Daselbst, S. 259—261. — [4]) Daselbst, S. 269—277. — [5]) Daselbst, S. 277. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, I, 400. — [7]) Ber. 27, 771—772.

Digitized by Google

bindung beim Erwärmen auf wenig über 112°. — Beide Oxime liefern bei der Oxydation dasselbe Peroxyd, Schmelzp. 118°. G. Malagnini[1]). — $C_9H_8O_4N_2$, *Nitrobenzsynaldoximacetate.* $NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Meta: Schmelzp. 75°; Para: Schmelzp. 75 bis 76°. Spaltungsgeschwindigkeiten. A. Hantzsch[2]). — $C_{10}H_{10}O_4N_2$, *Diisonitrosoisosafrole.* $CH_2:O_2:C_6H_3.C(:N.OH).C(CH_3):N.OH$. Phosphoroxychlorid giebt mit der Syn- und Amphi-Form ein Azoxim, $CH_2:O_2:C_6H_3.C<\begin{matrix}N=C.CH_3\\ |\\ N-O\end{matrix}$, vom Schmelzp. 116 bis 117°, mit der Amphiform aufserdem Piperonylnitril. Phosphorpentachlorid erzeugt neben dem Azoxim noch Acetylpiperonylharnstoff. Wasser liefert mit beiden Oximen den Furazankörper, aber aus Amphi in viel geringerer Menge. A. Angeli und G. Malagnini[3]). — $C_{20}H_{24}O_4N_2$, *Dianilidobernsteinsäureäthylester.* $C_2H_5.O.CO.CH(NH.C_6H_5).CH(NH.C_6H_5).CO.O.C_2H_5$. D. Vorländer[4]) fand, dafs aus dem flüssigen Isodibrombernsteinsäureäthylester dieselbe Dianilidoverbindung — Schmelzp. 149 bis 150° — erzeugt wird, wie sie der bei 58° schmelzende Dibrombernsteinsäureäthylester früher geliefert hat.

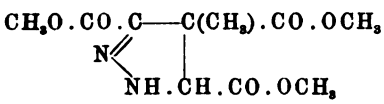
$C_{24}H_{19}O_4N_5$, *Trianilidodinitrobenzol.* $(C_6H_5NH)_3C_6H(NO_2)_2$. Zwei Formen von gleichem Molekulargewicht. Beide sind aus einer Mischung von Benzol und Alkohol erhaltbar: a) orangefarbene, nahezu quadratische Prismen; b) gelbe, flache, monokline Prismen. a) wird bei 140° roth und schmilzt wie b) bei 179°. Umlagerungsversuche zur Erzeugung anderer Isomeren nach Art der stereochemischen Umlagerungen waren erfolglos. C. L. Jackson und H. N. Hermann[5]). — $C_{27}H_{25}O_4N_5$, *Trip-toluidodinitrobenzol.* $(CH_3.C_6H_4NH)_3.C_6H(NO_2)_2$. Aus Tribromdinitrobenzol und p-Toluidin. Aus Alkohol-Benzol krystallisiren rhombische, dunkel braunrothe Tafeln, Schmelzp. 197°. Diese werden durch Kochen mit Alkohol in gelbe, fadenförmige Krystalle verwandelt, welche bei 180° roth werden und bei 197° schmelzen. C. L. Jackson und H. N. Hermann[6]).

$C_{17}H_{17}O_5N$, *dianishydroxamsaures Methyl.* $CH_3.O.C_6H_4.C(NO.CO.C_6H_4.O.CH_3).O.CH_3$. α-Form: Schmelzp. 50 bis 51°, rhombisch(?); β-Form: Schmelzp. 91°. Darstellung, Eigenschaften, Spaltung. W. Lossen[7]). — $C_{18}H_{19}O_5N$, *Dianishydroxamsaures*

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 12—18. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 523, 525. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, II, 137—142. — [4]) Ber. 27, 1604. — [5]) Amer. Chem. J. 16, 37—39. — [6]) Daselbst, S. 41. — [7]) Ann. Chem. 281, 258—259.

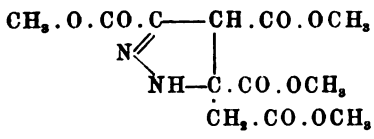
Digitized by Google

Aethyl. $CH_3.O.C_6H_4.C(NO.CO.C_6H_4.O.CH_3).O.C_2H_5$. α-Form: Schmelzp. 94°, rhombisch; β-Form: Schmelzp. 77°, triklin. Darstellungen, Eigenschaften, Krystallographisches, Spaltungen. W. Lossen[1]). — $C_{22}H_{17}O_5N$, *Dibenzanishydroxylamin.* $(C_6H_5.CO)_2$; $CH_3O.C_6H_4.CO$; NO. Molekulargewicht der α- und β-Form sind gleich. W. Lossen[2]). — $C_{22}H_{17}O_5N$, *Benzanisbenzhydroxylamine.* C_6H_5CO; $CH_3O.C_6H_4CO$; C_6H_5CO; NO. Molekulargewichte der α-, β- und γ-Form sind gleich. W. Lossen[3]).



$C_{10}H_{14}O_6N_2$, *Methylpyrazolintricarbonsäuremethylester.* a) Schmelzp. 86°. Aus Citraconsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester. Darstellung, Eigenschaften. b) Oel aus a) beim Behandeln mit Eisessigbromwasserstoff. Die Stellung der Methylgruppe in obiger Formel ist nicht aufgeklärt. E. Buchner und H. Dessauer[4]). — $C_{15}H_{18}O_6N_2$, *Diacetyldiisonitrosoisomethyleugenole.* $(CH_3O)_2:C_6H_3.C(:N.O.CO.CH_3).C(CH_3):N.O.CO.CH_3$. Syn = α: Schmelzp. 98°, farblose Prismen. Amphi = β: Schmelzp. 105°. — Jedes Acetylproduct entsteht aus dem betreffenden Oxim mit Essigsäureanhydrid. Die Syn-Modification giebt mit Kali ein Furazanderivat, die Amphimodification liefert so das Dioxim zurück. G. Malagnini[5]). — $C_{14}H_{14}O_6N_2$, *Diacetyldiisonitrosoisosafrole.* $CH_2:O_2:C_6H_3.C(:N.O.COCH_3).C(CH_3):N.O.CO.CH_3$. Kali erzeugt aus der Syn-Form das Furazanderivat, $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3.\begin{matrix}C\text{——}C.CH_3\\ \ddot{N}.O.\ddot{N}\end{matrix}$, Schmelzp. 86°, aus der Amphi-Form dagegen das Amphioxim, Schmelzp. 209°. F. Anderlini und G. Malagnini[6]). — $C_{22}H_{24}O_6N_2$, *Benzäthylsuccinhydroxylamin.* $C_2H_4[CO.O.C(:N.OC_2H_5).C_6H_5]_2$. Versuche, die bei 60° schmelzende Verbindung in eine neue Modification umzulagern, waren erfolglos. W. Lossen[7]).

$C_{12}H_{16}O_8N_2$, *Pyrazolintricarbonessigsäuremethylester.*



a) Schmelzp. 104°; b) Schmelzp. 153°. Aus Aconitsäuremethylester und Diazoessigester. Darstellung, Eigenschaften, Molekulargewichte, Zersetzungen, Um-

[1]) Ann. Chem. 281, 255—258. — [2]) Daselbst, S. 269. — [3]) Daselbst. — [4]) Ber. 27, 877. — [5]) Gazz. chim. ital. 24, II, 15—17. — [6]) Daselbst, S. 142. — [7]) Ann. Chem. 281, 265.

Digitized by Google

lagerung von a) in b). Die Stellung der Gruppe $CH_2.CO.OCH_3$ ist nicht aufgeklärt. E. Buchner und H. Witter[1]).

$C_{19}H_{18}O_{11}N_3$, *Anilidotrinitrophenyltartronsäureäthylester.* $\left.\begin{matrix}C_6H_5NH\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}C_6H.C(OH)(COOC_2H_5)_2$ C. L. Jackson und H. N. Hermann[2]) weisen darauf hin, dafs, falls die beiden beobachteten Formen: α) roth, Schmelzp. 143°; β) gelb, Schmelzp. ca. 122°, wirkliche Isomere sind, keine der gegenwärtigen Isomerietheorien diesen Fall erklärt und dafs die Verbindung ein unsymmetrisches Stickstoffatom aufweist.

8. **Bestandtheile: C, H, O, N, Cl.** $C_8H_{16}ONCl$, *Chlorhydrinpiperidin.* $C_5H_{10}N.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$. a) Dicke, farblose Flüssigkeit, nicht unzersetzt destillirbar. Aus Piperidin und α-Epichlorhydrin, HCl-Salz, Schmelzp. 156,5°, lange Säulen; Pt-Salz: hochgelbe Säulen und Büschel. b) Aus α-Epipiperidinhydrin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH.CH_2$, vom Siedepunkt 198° mit Salzsäure. Das Pt-Salz schmilzt wie das von a) bei 189°, krystallisirt aber in langgestreckten, parallelkantigen Blättchen, welche einerseits stumpf, andererseits mit einer Spitze, deren Winkel 71,5° beträgt, endigen. L. Niemilowicz[3]) führt die Isomerie auf folgende Lagen der Hydroxylgruppe zurück:

$$[CH_2]_5N.\dot{C}H_2 \qquad \text{und} \qquad [CH_2]_5N.\dot{C}H_2$$
$$HO.CH.CH_2.Cl \qquad\qquad Cl.CH_2.H\dot{C}.OH$$

$C_{12}H_9ON_2Cl$, *o-Chlorbenzolazophenol.* $Cl.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.OH$. A. Hantzsch[4]) deutet die von J. T. Hewitt[5]) beobachteten beiden Modificationen: a) feine, gelbe Nadeln, Schmelzp. 85°; b) hellroth, Schmelzp. 96°, als stereoisomer im Sinne der Formeln:

$$Cl.C_6H_4.\dot{\dot{N}} \qquad \text{und} \qquad Cl.C_6H_4.\dot{\dot{N}}$$
$$\dot{\dot{N}}.C_6H_4.OH \qquad\qquad HO.C_6H_4.\dot{\dot{N}}$$

a) geht beim Erhitzen auf 80° in b) über. J. T. Hewitt erörtert die Möglichkeit der Tautomerie.

$C_7H_6O_2NCl$. *Chlorchinon-m-oximmethyläther.* $Cl.C_6H_3O{:}N.O.CH_3$. a) Nadeln, Schmelzp. 122 bis 123°; b) dicke Prismen, Schmelzp. 115°. Die öfters geschmolzenen und wieder erstarrten beiden Formen schmelzen bei 97°. Aus Chlorchinon und Methoxylaminochlorhydrat. Darstellung, Eigenschaften, Discussion der Isomerie im Sinne der Raumformeln:

---

[1]) Ber. 27, 873—875. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 35—36. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 119—123. — [4]) Ber. 27, 1725. — [5]) Daselbst 26, 2976.

Digitized by Google

F. Kehrmann[1]). [Vgl. J. L. Bridge[2]).] — $C_9H_8O_2NCl$. *p-Chlorbenzaldoximacetat.* $Cl.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Im Gegensatz zur Ortho-Verbindung bisher nur in der Syn-Form, Schmelzp. 77 bis 78°, erhalten. Spaltungsgeschwindigkeit. A. Hantzsch[3]).

$C_5H_8O_2NCl_3$, *Butylchloralformamid.* $CH_3.C_2HCl_3.CH(OH).NH.CHO$. M. Tarugi[4]) beschrieb die beiden Formen[5]) und discutirt die folgende zur geometrischen Isomerie Veranlassung gebende Formel: $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).NH.R$. — $C_6H_{10}O_2NCl_3$, *Butylchloralacetamid*, s. d. vor. Verbindung. Beide Isomere geben bei der Spaltung dasselbe Butylchloralhydrat, Schmelzp. 78°. — $C_{11}H_{12}O_2NCl_3$, *Butylchloralbenzamid.* $CH_3.C_2HCl_3.CH(OH)NH.CO.C_6H_5$. α) Schmelzp. 135°, leichter löslich; β) Schmelzp. 146°, schwerer löslich, s. $C_5H_8O_2NCl_3$.

$C_{13}H_8O_3NCl$, *Chlorchinon-m-oximbenzoyläther.* $Cl.C_6H_3O:N.O.CO.C_6H_5$. F. Kehrmann[6]) findet, dafs die Frage, ob die beiden Modificationen: Schmelzp. 192° [197° (Bridge)] und 162°, raumisomer seien, noch nicht definitiv entschieden sei. Vgl. J. L. Bridge[7]) und F. Kehrmann[8]).

9. **Bestandtheile: C, H, O, N, Br.** C_7H_6ONBr, *Brombenzaldoxime.* $Br.C_6H_4.CH:N.OH$. *Meta.* Anti: Schmelzp. 72°, Syn: Schmelzp. 104°. A. Hantzsch[9]). *Para.* Anti: Schmelzp. 110 bis 111°; Syn: Schmelzp. 128°. A. Hantzsch[10]).

$C_9H_8O_2NBr$, *p-Brombenzaldoximacetat.* $Br.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Syn: Schmelzp. 91 bis 92°. Spaltungsgeschwindigkeit: A. Hantzsch[11]).

$C_{13}H_8O_3NBr$, *Bromchinonoximbenzoyläther.* $Br.C_6H_3O:N.O.CO.C_6H_5$. Nach den Erörterungen F. Kehrmann's (s. o. bei $C_7H_6O_2NCl$) dürften auch die von J. L. Bridge[12]) durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Benzoylchinonoximdibromid erhaltenen Bromchinonoximbenzoyläther, Schmelzp. 158° und Schmelzp. 171°, raumisomer sein.

---

[1]) Ann. Chem. **279**, 27—39. — [2]) Daselbst **277**, 79. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 519. — [4]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 233 ff. — [5]) Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch, S. 611. — [6]) Ann. Chem. **279**, 31—35. — [7]) Daselbst **277**, 99. — [8]) Ber. **27**, 217. — [9]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 525. — [10]) Daselbst, S. 520. — [11]) Daselbst, S. 520. — [12]) Ann. Chem. **277**, 102.

Digitized by Google

10. **Bestandtheile: C, H, O, N, J.** C_7H_6ONJ, *p-Jodbenzaldoxim.* $J.C_6H_4.CH:N.O.H$. Syn: Schmelzp. 160°; Anti: Schmelzp. 122°. A. Hantzsch[1]). — $C_9H_8O_2NJ$, *p-Jodbenzaldoximacetat.* $J.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Spaltungsgeschwindigkeit der Syn-Form, Schmelzp. 127°. A. Hantzsch[2]).

11. **Bestandtheile: C, H, O, S, N.** $C_{15}H_{15}OSN$, *Sulfoäthylbenzophenonoxime.* $C_2H_5.S.C_6H_4.C(C_6H_5):N.OH$. Anti (auf den gröfseren Rest bezogen): Schmelzp. 134°; Syn: Schmelzp. 96°. Aus Sulfäthylbenzophenon und Hydroxylamin. Darstellung, Trennung, Eigenschaften, Acetylirung (s. $C_{17}H_{17}O_2SN$), Umlagerung. K. Auwers und C. Beger[3]).

$C_{17}H_{17}O_2SN$, *Sulfäthylbenzophenonoximacetate.* $C_2H_5.S.C_6H_4.C(C_6H_5):N.O.CO.CH_3$. Anti: Schmelzp. 100°; Syn: Schmelzp. 58 bis 60°. Aus den Oximen (s. d. vor. Verbindung) mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Eigenschaften. K. Auwers und C. Beger[4]).

$C_6H_6O_3SN_2$, *Benzoldiazosulfonsäure.* A. Hantzsch[5]) erklärt das E. Fischer'sche[6]) gelbe Kaliumsalz für die *Anti*form und beschreibt ein neues *(Syn)* Isomeres, welches mit 1 Mol. H_2O krystallisirt und primär aus Kaliumsulfit und Syndiazobenzolnitrat entsteht. Dasselbe zeichnet sich durch Zersetzlichkeit und Kuppelungsfähigkeit aus. Die dunkelgelbe Lösung scheidet freiwillig das Antisalz in körnigen Krystallen ab. *Baryum*salze: Syn fällt als krystallinische gelbe Fällung, in Salzsäure klar löslich; Antikaliumsalzlösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt. *Silber*salze: *Anti* schöne stark glänzende, gelbe Nadeln. Verhalten des *Syn*kaliumsalzes zu Silber-, Blei- und Kupfersalzlösungen. — Constitution: vergl. A. Hantzsch[7]). — Nähere Angaben über die Zersetzlichkeit des Synsalzes; Wasserbestimmung. Ionenspaltung bei beiden Salzen: A. Hantzsch[8]). — E. Bamberger[9]) discutirt die Structurisomerie im Sinne der Formeln: $C_6H_5.N:N.SO_3K$ und $C_6H_5.N:N.O.SO_2K$ und begründet dieselben[10]) durch Herbeiziehung analoger Fälle und Vergleichung mit Derivaten der schwefligen Säure. — V. Meyer und P. Jacobson[11]) begründen für das labile Salz die Formel: $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_3K$.

Syn: $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}$ / $K.O.SO_2.\overset{\cdot\cdot}{N}$ Anti: $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_2.O.K$.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 521. — [2]) Daselbst, S. 521. — [3]) Ber. 27, 1734—1738. — [4]) Daselbst, S. 1736. — [5]) Daselbst, S. 1726. — [6]) Ann. Chem. 190, 71. — [7]) Ber. 27, 1858, 2099. — [8]) Daselbst, S. 3527 ff. — [9]) Daselbst, S. 2586. — [10]) Daselbst, S. 2930—2939. — [11]) Lehrb. d. organ. Chem. II, 303.

Digitized by Google

Vergl. hierzu E. Bamberger[1]). — A. Claus[2]) discutirte die Structurisomerie gleichfalls wie Bamberger (s. o.):

Orange, beständige Form . . . . $C_6H_5.N:N.O.SO_2K$
Gelbe, unbeständige Form . . . $C_6H_5.N:N.SO_2.OK$.

12. **Bestandtheile: C, H, O, S, N, Cl.** $C_6H_5O_3SN_2Cl$, *Chlorbenzoldiazosulfonsäuren.* $Cl.C_6H_4.N:N.SO_2.OH$. Kaliumsalze. *Ortho.* Syn: $\overset{\cdot\cdot}{N}.C_6H_4.Cl$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_2.OK$ Anti: $Cl.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_2.OK$ intensiv roth; Anti: rein gelbe Nadeln. Darstellung; Beständigkeit, Ionenspaltung, Configuration. A. Hantzsch[3]). — *Para.* Syn: hellrothe Krystallflitter, enthält 1 Mol. H_2O; Anti: wasserfrei. Darstellung, Eigenschaften, Configurationsverhältnisse. A. Hantzsch[4]).

13. **Bestandtheile: C, H, O, S, N, Br.** $C_6H_5O_3SN_2Br$, *p-Brombenzoldiazosulfonsäure.* $Br.C_6H_4.N:N.SO_2.OH$.

Syn: $\overset{\cdot\cdot}{N}.C_6H_4.Br$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_2.OK$ Anti: $Br.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}$ / $\overset{\cdot\cdot}{N}.SO_2.OK$.

Syn-Kaliumsalz (+ H_2O) ungefärbt; Anti: gelb, schwer löslich, stabil, nicht kuppelnd. Darstellung, Ionenspaltung. A. Hantzsch[5]).

14. **Anorganische Isomerie.** a) *Elemente*: As, *Arsen.* Ueber die gelbe Modification äufserte sich J. W. Retgers[6]) und stellte den vorläufig noch hypothetischen Parallelismus zwischen den drei Arsenmodificationen und den drei *Phosphor*modificationen auf.

b) *Verbindungen.* HgS, *Quecksilbersulfid.* Ueber die Umwandlung des schwarzen in rothes und die Dichte und specifische Wärme beider Körper. W. Spring[7]).

MgO, *Magnesiumoxyd.* Ueber den Dimorphismus der Magnesia. F. Rinne[8]).

HgJ_2, *Quecksilberjodid.* Rothes und gelbes. Berthelot[9]) bespricht die Umwandlung dieser „Isomeren".

$NaNO_3$, *Natriumnitrat.* Natron(Chili-)salpeter: hexagonal-rhomboëdrisch. Ueber *drei* andere rhombische Modificationen. J. W. Retgers[10]).

$NaClO_3$, *Natriumchlorat.* Ueber die Dimorphie. J. W. Retgers[11]).

---

[1]) Ber. 27, 3420. — [2]) J. pr. Chem. 50, 239—240. — [3]) Ber. 27, 3530 ff. — [4]) Daselbst, S. 3529 ff. — [5]) Daselbst, S. 2530 ff. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 317. — [7]) Daselbst 7, 371—383. — [8]) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 43, 231; Ref.: Zeitschr. Kryst. 23, 291. — [9]) Bull. soc. chim. [3] 11, 748. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 626. — [11]) Zeitschr. Kryst. 23, 266.

Digitized by Google

$CaCO_3$, *Calciumcarbonat.* F. Sansoni[1]): Beiträge zur Kenntnifs der Krystallformen des Kalkspathes.

$SrCO_3$, *Strontiumcarbonat.* Geht beim Erhitzen bei 700° in die hexagonale Modification über, die unter 700° in die rhombische verwandelt wird. W. Wernadsky[2]).

K_2SO_4, *Kaliumsulfat.* Krystallographisches. A. E. Tutton[3]). — $CaSO_4$, *Calciumsulfat.* Zwei Modificationen. A. Potilitzin[4]). $CaSO_4$, $SrSO_4$, die rhombischen α-Modificationen gehen bei 1200° in die β-Modificationen über. W. Wernadsky: Ueber Polymorphismus als allgemeine Eigenschaft der Materie[5]).

$KBFl_4$, *Kaliumborfluorid.* Krystallographisches über den Dimorphismus. C. Montemartini[6]).

III. Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen

von **C. A. Bischoff.**

1. Ringsysteme.

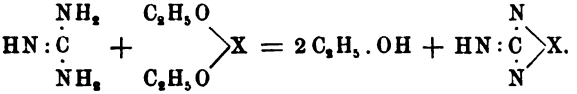
C. A. Bischoff[7]) hat die allgemeinen Ergebnisse der Beobachtungen und Speculationen über Ringschliefsungen und Ringsprengungen zusammengefafst und eine systematische Uebersicht der verschiedenartigen Systeme gegeben. Das dort benutzte Material sowie Ergänzungen desselben, soweit beides dem Jahre 1894 entstammt, sollen im Folgenden aufgeführt werden.

A. Michael[8]) hat Versuche angestellt über ringförmige Derivate des Guanidins und fand, dafs in der That die Ursache der Erscheinung der Ringschliefsung „in der räumlichen Vertheilung der Atome in der Molekel" zu suchen sei, was er schon früher[9]) vermuthet hatte. Die genannte Erscheinung ist „eine periodische Function der Kettenlänge". Für die eventuelle Er-

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 451—462. — [2]) Daselbst, S. 278 (Ref.). — [3]) Chem. Soc. J. 65, 634. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 432. — [5]) Wissenschaftl. Verhandlungen d. k. Universität Moskau 1, 9; Ref.: Zeitschr. Kryst. 23, 277—278. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, 1, 339—342. — [7]) Handbuch der Stereochemie, Frankfurt 1894, S. 685—758. — [8]) J. pr. Chem. 49, 27. — [9]) Ber. 14, 2110.

Digitized by Google

mittelung der räumlichen Vertheilung der Atome in der Molekel sei daher von fundamentaler Bedeutung die Ermittelung des Punktes der Periodicität. Als ein Beitrag zur Ermittelung dieses Punktes dient die Umsetzung von Guanidin mit Säureestern:



Der Ringschluſs gelingt *nicht*, wenn X = CO (Kohlensäure) und $CO.CH_2.CH_2.CO$ (Bernsteinsäure), wohl aber, wenn X = CO.CO (Oxal-) oder $CO.CH_2.CO$ (Malonsäure). Wie auch anderweitig öfters beobachtet, erscheint demnach das vier (I)- und siebengliedrige (II) Gebilde unbegünstigt, das fünf (III)- und sechsgliedrige (IV) aber begünstigt:

A. Anorganische homocyklische Systeme.

Carbaminsäureazid aus Semicarbazid und salpetriger Säure. J. Thiele und O. Stange[1]).

Spaltung von Säureaziden durch Basen, Alkohol, Wasser, Brom. Th. Curtius[2]).

2, 4-Dinitrophenylazimid und Picrylazimid aus den Hydrazinen und salpetriger Säure. A. Purgotti[3]).

1, 2, 4-Dinitrodiazobenzolimid aus dem Nitrosohydrazin. Th. Curtius und G. M. Dedichen[4]).

B. Anorganische heterocyklische Systeme.

Discussion der Constitution der Isonitramingruppe. W. Traube[5]).

Azoxykörper durch Reduction von aromatischen Nitrokörpern. H. Lösner[6]).

Dinitroazoxybenzole und Tetranitroazoxybenzole. C. A. Lobry de Bruyn[7]).

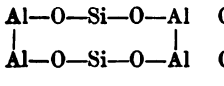
---

[1]) Ann. Chem. 283, 37. — [2]) Ber. 27, 779—781. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 563, 574. — [4]) J. pr. Chem. 50, 263. — [5]) Ber. 27, 3292. — [6]) J. pr. Chem. 50, 563. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 119, 151.

Digitized by Google

Salze der Thiohypophosphorsäure. C. Friedel[1]).

Annahme dieser Systeme im *Milosin*. S. M. Losanitsch[2]).



Annahme dieser und ähnlicher Ringe im *Alexandrolit*. S. M. Losanitsch[3]).

Complicirte cyklische Molekularformeln hat F. J. Wick[4]) aufgestellt für: Albit, $Na_2Al_2Si_6O_{16}$. Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$. Muscovit, $R_2Al_2Si_2O_8$. Margarit, $2(H_2Ca)Al_2SiO_6$. Meroxen, $3R^I_2Al_2Si_2O_8 + 2R^{II}_2SiO_3$. Phlogopit, $3[(R^I_2R^{II})Al_2Si_3O_{10} + 2R^{II}_2SiO + F]$. Talk, $H_2Mg_3Si_4O_{12}$. Kaolin, $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$. Cordierit, $2(R^{II}Al_2Si_2O_8) + SiO_2$. Turmalin, $3(R^{II}R^{III}_2Si_2O_6) + SiO_2$. Beryll, $2(Be_3Al_2Si_6O_{18})$. Monoklines und rhombisches Pyroxen, $2CaRSi_2O_6 + HRSiO_3$. Andalusit, $2Al_2SiO_5$.

C. Organische homocyklische Systeme.

W. H. Perkin[5]) stellte Betrachtungen an über die 1,2-Dicarbonsäuren des Cyclopropans und Cyclobutans, und fand, dafs die Modelle für die Trans-Form der ersteren *kein* Anhydrid zulassen, dafs aber für die Trans-Form des viergliedrigen Systems die Entscheidung aus dem Modell nicht hervorgeht.

Trimethylen. Erörterung seiner Constitution auf Grund thermochemischer Beobachtungen. Berthelot und Matignon[6]).

Bildung des Systems. Trimethylendicarbonessigester aus Pyrazolintricarbonessigester. E. Buchner und H. Witter[7]), E. Buchner und H. Dessauer[8]).

Methyltrimethylentricarbonsäuremethylester aus Pyrazolinderivat. E. Buchner und H. Dessauer[9]). Trimethylendicarbonsäure aus Pyrazolinderivat. H. v. Pechmann[10]).

Sprengung des Ringes durch Chlor: G. Gustavson[11]); Brom: Berthelot[12]); Schwefelsäure: Berthelot[13]).

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1065 und Compt. rend. 119, 264. — [2]) Chem. News 69, 243. — [3]) Daselbst, S. 244. — [4]) Zeitschr. Kryst. 23, 409—434. — [5]) Chem. Soc. J. 65, 572—574. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 11, 740. — [7]) Ber. 27, 875. — [8]) Daselbst, S. 879. — [9]) Daselbst, S. 877. — [10]) Daselbst, S. 1891. — [11]) J. pr. Chem. 50, 380. — [12]) Compt. rend. 118, 1117. — [13]) Daselbst, S. 1012 und Bull. soc. chim. [3] 11, 870, 873.

Digitized by Google

Sprengung des *Cyclobutan*ringes im Bromtetramethylen durch Bromwasserstoff. W. H. Perkin [1]).

Cyclopentan. Ringschlüsse: β-Ketopentamethylenmonocarbonsäureäther aus Adipinsäureäther. W. Dieckmann [2]).

Diketopentamethylendicarbonsäureester aus Glutar- und Oxalsäureester. W. Dieckmann [3]).

Diphenyltriketopentamethylen aus Dibenzylketon und Oxalester. L. Claisen [4]).

Pentamethendicarbonsäureester aus Tetramethenbromür und Dinatriummalonester. W. Stauss [5]), E. Haworth und W. H. Perkin [6]).

Symm. Cyclopentenon aus Δ^3-dihydromuconsaurem Calcium. E. Looft [7]).

Hexamethylen und *Benzol.* Zu den von C. A. Bischoff [8]) zusammengestellten Formeln und Configurationen kommen ferner die von B. Diamand [9]) mit Zugrundelegung von *Tetraëdern* aufgestellten Molekularstructuren.

Die im „Handbuch der Stereochemie" gegebene, die Discussion der Benzolconfiguration betreffende Literatur ist durch folgende Citate aus dem Jahre 1894 zu ergänzen:

A. v. Baeyer: Richtung der sechs Valenzen, welche die Wasserstoffatome binden [10]). — J. W. Brühl: Die Summe aller bis jetzt vorliegenden chemischen und physikalischen Erfahrungen in Bezug auf die Benzolverbindungen wird durch das Sachse'sche *Modell* vollständiger ausgedrückt, als durch irgend eine andere Vorstellung. Von allen *Structur*formeln erscheint die Kekulé'sche am besten der Gesammtheit der Thatsachen zu entsprechen [11]). — J. W. Brühl: Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols [12]). — Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols [13]). — L. Knorr: Discussion verschiedener Benzolformeln [14]). — W. Vaubel: Discussion der Sachse'schen und Brühl'schen Benzolformeln [15]). — W. Vaubel: Vertheidigung seiner Benzolconfiguration [16]) gegen Knorr [17]). Auch das

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 951, 962. — [2]) Ber. 27, 103. — [3]) Daselbst, S. 966. — [4]) Daselbst, S. 1353. — [5]) Daselbst, S. 1229. — [6]) Chem. Soc. J. 65, 96. — [7]) Ber. 27, 1541. — [8]) Handbuch der Stereochemie 1894, S. 645—648. — [9]) Chemikerzeit. 18, 155. — [10]) Ann. Chem. 282, 139—140. — [11]) Ber. 27, 1083. Vgl. J. pr. Chem. 50, 218. — [12]) Daselbst, 49, 201—294, 503. — [13]) Daselbst, 49, 505—524. — [14]) Ann. Chem. 279, 196—201, 255. — [15]) J. pr. Chem. 50, 58—60. — [16]) Daselbst 49, 308. — [17]) Daselbst 50, 364, 366.

Digitized by Google

von V. Meyer beobachtete Verhalten der ortho-substituirten Benzolcarbonsäuren steht im Einklang mit Vaubel's Configuration.

Ringschlüsse. Hexamethylen aus Hexamethylenbromid und Natrium. W. H. Perkin[1]).

β-Ketohexamethylenmonocarbonsäureester aus Pimelinsäureester und Natrium. W. Dieckmann[2]).

Dimethylketohexaphan aus dimethylpimelinsaurem Calcium. F. St. Kipping[3]).

Triäthylphloroglucin aus Butyrylchlorid und Aluminiumchlorid. A. Combes[4]).

Keto-R-hexene aus 1, 5-Diketonderivaten. E. Knövenagel[5]).

Methylhexamethylendicarbonsäureester aus Malonester und Methylpentamethylendibromid. E. Haworth u. W. H. Perkin[6]).

Hexamethylencarbonsäure aus Malonester und Pentamethylendibromid[7]).

Phenyldihydroresorcylsäureester aus Malonester und Benzylidenaceton; Phenyldihydroresorcylsäurenitril aus Malonester und Cyanessigester. D. Vorländer[8]). Vergl. A. Michael[9]), E. Knövenagel[10]).

Phenyldicarboxäthyldiketocyclohexan aus Malonsäureesterbenzylidenacetessigester. E. Knövenagel[10]).

Methyldicarboxäthyldiketocyclohexan aus Malonsäureester und Aethylidenacetessigester. E. Knövenagel[11]).

Sprengungen. o-Dichlorbenzolderivate werden durch Chlorkalk in gechlorte Keto-R-pentene gespalten. Th. Zincke[12]).

Phenyldihydroresorcin giebt beim Kochen mit wässerigem Kali 3-Phenylhexanon-5-säure. A. Michael[13]).

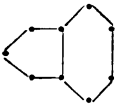
Zusammenstellung der Beweise, welche für die Heptamethylenstructur des *Suberons* sprechen, und Discussion der *Spaltung* desselben zu α-Pimelinsäure. W. Markownikoff[14]).

Aus der Na-Verbindung des Heptantetracarbonsäureesters ein Derivat des siebengliedrigen Ringes zu erhalten, ist nicht gelungen. Discussion der Formeln verschiedener Heptamethylenderivate. E. Haworth und W. H. Perkin[15]).

---

[1]) Ber. 27, 217. — [2]) Daselbst, S. 103. — [3]) Daselbst, Ref. S. 594. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 714; Compt. rend. 118, 1338. — [5]) Ann. Chem. 281, 36 ff. Vgl. Ber. 27, 3019 und Ref. 436. — [6]) Chem. Soc. J. 65, 86. — [7]) Daselbst, S. 91. — [8]) Ber. 27, 2053—2058. — [9]) Daselbst, S. 2128. — [10]) Daselbst, S. 2337. — [11]) Daselbst, S. 2344. — [12]) Daselbst, S. 562. — [13]) Daselbst, S. 2129. — [14]) J. pr. Chem. 49, 409—444. — [15]) Chem. Soc. J. 65, 86—105, 591.

Digitized by Google



Spectrochemisches vom Inden. G. Gennari[1]).

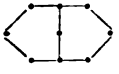
Ringschlüsse. Inden, Hydrinden und Derivate aus Natriummalonsäureester und o-Xylolisodibromür. W. H. Perkin und G. Révay[2]).

Hydrindon aus β-Phenylpropionylchlorid. F. St. Kipping[3]).

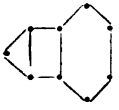
Acetyldiketohydrinden aus Phtalsäureester und Aceton. E. Schwerin[4]).

Molekularstructur des Naphtalins unter Zugrundelegung von Tetraëdermodellen. B. Diamand[5]).

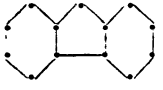
Ringschluſs. Hydronaphtochinondicarbonsäureester aus Phtal- und Bernsteinsäureester. E. Schwerin[6]).



Ueber die Möglichkeit, ein derartiges dicyklisches System aus Benzylidendiacetylaceton zu erhalten. E. Knövenagel[7]).

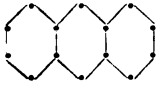


Beobachtungen über das Auftreten eines isomeren Hydrindens, dem möglicher Weise die gezeichnete Combination zu Grunde liegt. W. H. Perkin und G. Révay[8]).



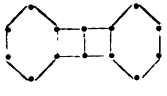
Fluorenon aus o-Phenylbenzoylchlorid. C. Gräbe und A. Sc. Rateanu[9]).

Fluorenon aus Aminobenzophenon durch Diazotiren. C. Gräbe und F. Ullmann[10]).



Synthesen und Spaltungen von Anthrachinonderivaten. H. Offermann[11]).

Chloranthrachinon aus Chlorbenzoyl-o-benzoësäure. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[12]).



Zur Geschichte des Anthracens. H. Offermann[13]). — Molekularstructur. B. Diamand[14]).

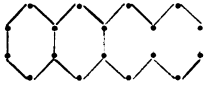
Anthranol aus Benzylbenzoësäure. O. Fischer und H. Schmidt[15]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 468. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 228. — [3]) Daselbst, S. 480. — [4]) Ber. 27, 105. — [5]) Chemiker-Zeit. 18, 155. — [6]) Ber. 27, 112. — [7]) Ann. Chem. 281, 39. — [8]) Ann. Soc. J. 65, 231; Chem. News 69, 82. — [9]) Ann. Chem. 279, 261. — [10]) Ber. 27, 3484. — [11]) Ann. Chem. 280, 1—35. — [12]) Ber. 27, Ref. S. 822. — [13]) Ann. Chem. 280, 1—35. — [14]) Chemikerzeit. 18, 155. — [15]) Ber. 27, 2790.

Digitized by Google

Dimethylamidophenylanthranol aus Dimethylamidotriphenylmethan-o-carbonsäure. A. Haller und A. Guyot[1]).



Ein Dichinon dieses Skeletts entsteht aus Dibenzoylbernsteinsäureester beim Erhitzen. L. Knorr und M. Scheidt[2]).

D. Organische heterocyklische Systeme.

1. Ringglieder: C, O.

J. A. Wanklyn[3]) nimmt das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 6, die Valenzzahl zu 3 an, und kommt so für das Kohlenoxyd zu nebenstehender, der des Stickoxyduls analogen Formel.

Ueber die Darstellung von *Aethylenoxyd* und Spaltungen des Ringes durch organische Basen, durch Natriumäthylat. E. Roithner[4]).

Epiäthylin aus Aethylchlorhydrin und Kali. A. Peratoner[5]).

Epipiperidinhydrin aus Chlorhydrinpiperidin. L. Niemilowicz[6]).

Perchloräthylenoxyd wurde in sehr kleiner Menge bei der Oxydation des Tetrachloräthens erhalten. A. Besson[7]).

Ueber das Brechungsvermögen des Sauerstoffs in den Furankörpern. R. Nasini und G. Carrara[8]).

Erörterung dieses Skeletts für die Isozuckersäure. F. Tiemann[9]).

γ-Methylphenylparaconsäure aus Methylphenylitaconsäure. H. Stobbe[10]).

Oxylactone aus Phenylbrenztraubensäure. E. Erlenmeyer und N. Knight[11]).

Acetyldimethylfurfuran aus Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid. G. Magnanini und T. Bentivoglio[12]).

Lactone aus Diphenylketipinsäuredinitril. J. Volhard und F. Henke[13]).

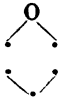
Crotonlactonderivate. H. B. Hill und R. W. Cornelison[14]).

---

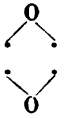
[1]) Compt. rend. 119, 142. — [2]) Ber. 27, 1167. — [3]) Chem. News 70, 89, 147, 247. — [4]) Monatsh. Chem. 15, 665—682. — [5]) Gazz. chim. ital. 24, II, 39. — [6]) Monatsh. Chem. 15, 120. — [7]) Compt. rend. 118, 1349. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, I, 256. — [9]) Ber. 27, 124. — [10]) Ann. Chem. 282, 291, 292. — [11]) Ber. 27, 2222. — [12]) Gazz. chim. ital. 24, I, 434. — [13]) Ann. Chem. 282, 57, 58, 63. — [14]) Ann. Chem. J. 16, 188 ff.

Digitized by Google

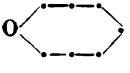
Dieses Skelett liegt den Verbindungen zu Grunde, welche M. Schulz und B. Tollens[1]) in grofser Zahl aus Formaldehyd und mehrwerthigen Alkoholen dargestellt haben.

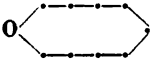

Cis-Glutaconsäureanhydrid aus der Säure mit Acetylchlorid. E. Buchner[2]).

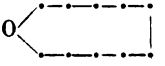
Benzaltrimethylenglycol aus den Componenten. Säuren spalten leicht. E. Fischer[3]). Ebenderselbe hat auch Benzalderivate mehrwerthiger Alkohole dargestellt, von denen es noch nicht sicher ist, ob sie vom sechsgliedrigen oder vom fünfgliedrigen Systeme abstammen.

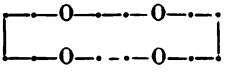

Glycolid, Lactid, Diäthylglycolid. Darstellung: C. A. Bischoff und P. Walden[4]). Vergebliche Versuche, das Tetramethyl-[5]) und das Diphenylderivat[5]) zu erhalten.

Aethylenester der Glycol- und Oxalsäure. C. A. Bischoff und P. Walden[6]).

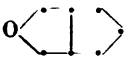

Korksäureanhydrid aus der Säure und Acetylchlorid. F. Anderlini[7]).

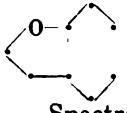

Azelaïnsäureanhydrid[7]).


Sebacinsäureanhydrid[8]).


Bimere Aethylenester der Fumar-, Maleïn-, Bernsteinsäure. D. Vorländer[9]).

Tetramethylendicarbonsäureanhydrid[10]), Dibromderivat[11]). W. H. Perkin.


Pentamethylendicarbonsäureanhydrid. W. H. Perkin[12]).


Theoretisches über die Werthigkeit des Sauerstoffs und die inneren Bindungen im Cumaron. E. Bamberger und M. Kitschelt[13]).

Spectrochemisches. G. Gennari[14]).

Ringschlüsse. Anhydroglycogallol aus Chlorgallacetophenon. M. Nencki[15]).

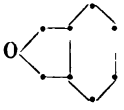
---

[1]) Ber. 27, 1892. — [2]) Daselbst, S. 882. — [3]) Daselbst, S. 15—37. — [4]) Ann. Chem. 279, 45 ff. — [5]) Daselbst, S. 109. — [6]) Daselbst, S. 118. — [7]) Ber. 27, 2939. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, I, 475. — [9]) Ann. Chem. 280, 189 ff. — [10]) Chem. Soc. J. 65, 582. — [11]) Daselbst, S. 968. — [12]) Daselbst, S. 588. — [13]) Ber. 27, 3427. — [14]) Gazz. chim. ital. 24, I, 468. — [15]) Ber. 27, 2738.

Digitized by Google

Isocumarilsäurederivat aus Acetessigester und Toluchinon. C. Gräbe und S. Levy [1]).

Erfolgloser Versuch, Cumaron aus Glycolaldehydphenyläther darzustellen. C. Pomeranz [2]).



Betrachtungen über die relative Beständigkeit des Phtalidringes führten E. Hjelt [3]) dazu, anzunehmen, dafs die Sprengung des Ringes am leichtesten beim Phtalid selbst, schwieriger beim Diphenylphtalid, am allerschwierigsten beim Phenolphtaleïn erfolgt.

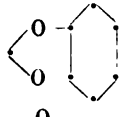
Stereochemische Speculationen über das Zustandekommen des Systems. W. Vaubel [4]).

Ringschlüsse. Phtalidderivate aus Benzoylbenzoësäure. A. Haller und A. Guyot [5]).

Isophtalimid aus Phtalaminsäure und Acetylchlorid. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [6]).

Dichloroxyhydrozimmtcarbonsäurelacton aus Monochlornaphtochinon. Th. Zincke [7]). Analoges aus Bromnaphtochinon [8]).

Spaltung des Phtalsäureanhydridringes durch Hydroxylamin. G. Errera [9]).



Pyrogallolacetal aus Pyrogallol und Acetaldehyd. H. E. Causse [10]).

Die Geschwindigkeit der Cumarinbildung untersuchte E. Hjelt [11]). Methyl erhöht, Isopropyl gleichfalls, aber auffallend wenig.

Ringschlüsse. Kresolcumarin aus Salicylaldehyd und Kresolglycolsäuren. A. Curatolo und G. Persio [12]).

Oxycumarinderivate aus Oxalessigester und Hydrochinon. P. Biginelli [13]).

Amidocumarin aus m-Nitrozimmtsäure bei der Elektrolyse. L. Gattermann [14]).

Cyancumarin beim Ansäuern des o-oxybenzaldicyanessigsauren Kaliums. C. Bechert [15]).

---

[1]) Ann. Chem. 283, 245. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 739. — [3]) Chemiker-Zeit. 18, 3. — [4]) J. pr. Chem. 49, 316. — [5]) Compt. rend. 119, 140, 206. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 93. — [7]) Ber. 27, 738. — [8]) Daselbst, S. 740. — [9]) Gazz. chim. ital. 24, II, 469. — [10]) Ann. chim. phys. [7] 1, 112. — [11]) Ber. 27, 3331—3333. — [12]) Gazz. chim. ital. 24, I, 45. — [13]) Daselbst 24, II, 491—503. — [14]) Ber. 27, 1937. — [15]) J. pr. Chem. 50, 23.

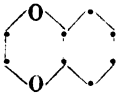
Digitized by Google

Isocumarinderivate aus 1,2-Ketolestern. P. Fritsch[1]).

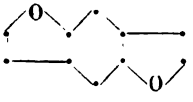
Cyanphenylisocumarin aus o-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid. S. Gabriel und Th. Posner[2]).

Methyldibenzyltricarbonsäureanhydrid aus der Säure. Dieselben[3]).

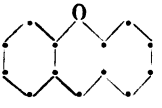
Stereochemische Gründe für die Erschwerung dieses Ringschlusses. W. Vaubel[4]).



Brenzcatechinäthylenäther aus Aethylenbromür und Brenzcatechinnatrium (-kalium). D. Vorländer[5]).

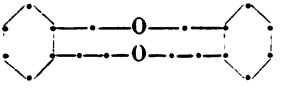


Trimethylbenzodifurfurandimethylsäureäther aus Toluchinon und Acetessigester. C. Gräbe und S. Levy[6]).

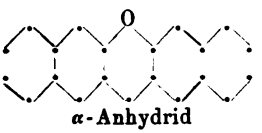


Formaldehydoxyfluoron aus Methylendiresorcin. R. Möhlau und P. Koch[7]). Analog Acetaldehydderivat[8]).

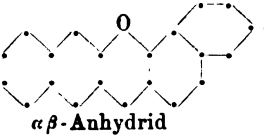
Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd. J. Biehringer[9]).



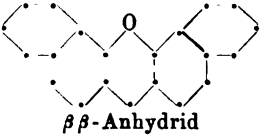
[?] Anhydrisirungsproduct aus Anhydrooxyvinylbenzoësäure. E. Bamberger und W. Frew[10]).



α-Anhydrid



αβ-Anhydrid



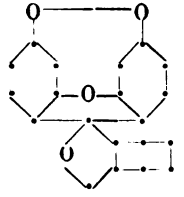
ββ-Anhydrid

Discussion dieser Combinationen und Ringschlüsse durch Umsetzung von Aldehyden mit β-Hydroxy-α-naphtochinon und freiwillige oder durch Chlorwasserstoff-Eisessig herbeigeführte Wasserabspaltung. S. C. Hooker und W. C. Carnell[11]).

---

[1]) Ber. 27, Ref.: S. 436. — [2]) Daselbst, S. 832. — [3]) Daselbst, S. 2498. — [4]) J. pr. Chem. 49, 315. — [5]) Ann. Chem. 280, 206. — [6]) Daselbst 283, 265. — [7]) Ber. 27, 2888. — [8]) Daselbst, S. 2895. — [9]) Daselbst, S. 3303. — [10]) Daselbst, S. 200. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 76—85.

Digitized by Google

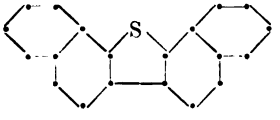


Nach M. Prud'homme[1]) soll diese Combination von vier sechsgliedrigen Ringen mit einem fünf- und einem neungliedrigen Systeme im *Galleïn* vorliegen.

2. Ringglieder: C, S.

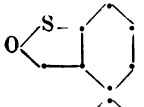
Ueber das Refractionsvermögen des *Schwefels* in den heterocyklischen Kernen. R. Nasini und G. Carrara[2]).

Dithienyl aus Butantetracarbonsäuren, Natrium und Phosphortrisulfür. K. Auwers und T. V. Bredt[3]).

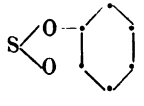


Dinaphtylenthiophen aus Isodioxydinaphtylsulfid und Schwefelsäure. R. Henriques[4]). Vgl. oben bei Isomerie unter $C_{20}H_{12}S$.

3. Ringglieder: C, O, S.



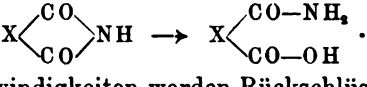
Sulfonphtaleïne aus Phenolen und o-Sulfotoluylsäureanhydrid. J. A. Leman[5]).



Brenzcatechinsulfit aus Brenzcatechin und Thionylchlorid. R. Anschütz und W. Posth[6]).

4. Ringglieder: C, N.

Von allgemeiner Bedeutung für die Kohlenstoff-Stickstoffringe versprechen die Untersuchungen von A. Miolati[7]) zu werden. Es sollen nämlich die Geschwindigkeiten verglichen werden, mit welchen Säureimide in Amidosäuren übergehen:



Aus diesen Geschwindigkeiten werden Rückschlüsse auf die Beständigkeit bezw. innere Spannung der zu sprengenden Ringe gezogen. Vorläufig hat sich unter anderem ergeben, dafs Glutarsäureimid über 100mal so schnell als Succinimid gespalten wird, Citraconimid noch rascher. Aus der Betrachtung der räumlichen An-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1138. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 256. — [3]) Ber. 27, 1741. — [4]) Daselbst, S. 3004. — [5]) Amer. Chem. J. 16, 515. — [6]) Ber. 27, 2752. — [7]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 512—522.

Digitized by Google

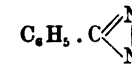
ordnung der Atome in den ursprünglichen Säuren soll hervorgehen, dafs in den Imiden der Maleïnsäurereihe eine gröfsere innere Spannung besteht, als in den Imiden der gesättigten Bicarbonsäuren.

Ueber das Refractionsvermögen des *Stickstoffs* in den heterocyklischen Systemen vgl. R. Nasini und G. Carrara[1]).

Diesen Ring discutiren neben einem viergliedrigen S. Ruhemann und F. E. Allhusen[2]) für Anhydroanilaconitsäureäthylester.

Die früher diesem Schema untergeordneten Phenyl-*sulfocarbazine* sind als Combinationen eines Schwefel-Stickstoff-Kohlenstoffringes erkannt. C. D. Harries u. E. Löwenstein[3]). Vgl. unter Classe 6 der Ringsysteme.

Ringschlüsse und *Sprengungen*. Hydraziessigsäure aus Diazoessigester bei der alkalischen Reduction. Spaltung zu Hydrazinessigsäure. R. Jay und Th. Curtius[4]).



Entsteht aus Phenylhydrazin, Benzonitril und Natrium unter Ammoniakentwickelung. R. Walther[5]).

Diazomethan bildet sich neben anderen Körpern aus Nitrosoderivaten des Methylamins bei Einwirkung von Alkalien. H. v. Pechmann[6]).

Diazoacetylmethan aus Aminoaceton und salpetriger Säure. A. Angeli[7]).

Azoderivat aus Aminocampher. A. Angeli[8]).

Discussion dieses Systems für den Anhydroanilaconitsäureester. S. Ruhemann und F. E. Allhusen[9]).

Guanidinderivat aus Acetyldextroseamidoguanidin. H. Wolff[10]).

Discussion der inneren Bindungen im *Pyrrol* mit Berücksichtigung der Refractionsverhältnisse. R. Nasini und G. Carrara[11]).

Speculationen über den Zusammenhang der Pyrrolcondensation mit der „Cis"-Lage der am Ringschluſs betheiligten Atome. S. Ruhemann und K. J. P. Orton[12]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 256. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 11. — [3]) Ber. 27, 862. — [4]) Daselbst, S. 777. — [5]) J. pr. Chem. 50, 92. — [6]) Ber. 27, 1889. — [7]) Gazz. chim. ital. 24, II, 370. — [8]) Daselbst, S. 317. — [9]) Chem. Soc. J. 65, 11. — [10]) Ber. 27, 973. — [11]) Gazz. chim. ital. 24, I, 259. — [12]) Ber. 27, 3457.

Digitized by Google

Vergleichende Bestimmung der Geschwindigkeiten, mit welchen Succinimid und Methylbernsteinsäureimid gespalten werden. A. Miolati[1]).

Ringschlüsse. Succinimid aus Aethylencyanid und Essigsäure sowie Bernsteinsäure, aus Acetonitril und Bernsteinsäure. E. H. Miller[2]).

Methylendisuccinimid aus Aethylencyanid und Paraformaldehyd. C. Bechert[3]).

l-, d- und i-Pyroglutaminsäure aus Glutaminsäure beim Erhitzen. A. Menozzi und G. Appiani[4]).

Aethoxy- und Methoxyphenylsuccinimid aus Bernsteinsäure und p-Amidophenetol bezw. -anisolchlorhydrat oder den Acetylproducten. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[5]).

Phenylhydroxymaleïnimid = Cyanphenylbrenztraubensäure. J. Volhard und F. Henke[6]).

Anilbernsteinsäure- oder Anilidomaleïnanil aus Weinsäuredianilid und Phosphorpentachlorid. C. A. Bischoff und P. Walden[7]).

Pyrrolderivate aus Nitrosoketonen. C. U. Zanetti und E. Levi[8]).

Acetyldimethylpyrrol aus dem Furfurankörper und Ammoniak. G. Magnanini und T. Bentivoglio[9]).

Phenylpyrrolondicarbonsäureäthylester aus Anilin und Dibromtricarballylester. S. Ruhemann und F. E. Allhusen[10]).

Ueber die *Constitution* des *Pyrazols.* L. Knorr[11]). Vgl. oben im Abschnitt: „Geometrische Isomerie, Allgemeines". W. Vaubel[12]) kritisirt die dort erwähnte Vorstellung Knorr's von den Oscillationen im Pyrazol und giebt die Zeichnung eines Configurationsmodells wieder, welches die Wanderung des Wasserstoffatoms und die Ungleichheit der beiden Phenylmethylpyrazole veranschaulicht.

Vergleich des Pyrazols mit Pyridin und Glyoxalin. L. Balbiano[13]).

Nomenclatur der Pyrazolone. R. v. Rothenburg[14]).

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 515—518. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 433—462. — [3]) J. pr. Chem. 50, 1. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, I, 373. — [5]) Ber. 27, Ref. S. 437. — [6]) Ann. Chem. 282, 66. — [7]) Daselbst 279, 139. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, I, 546. — [9]) Daselbst, S. 436. — [10]) Chem. Soc. J. 65, 12. — [11]) Ann. Chem. 279, 188—232. — [12]) J. pr. Chem. 50, 365. — [13]) Gazz. chim. ital. 24, II, 111. — [14]) Ber. 27, 957.

Digitized by Google

Ringschlüsse. Discussion der hierbei in Betracht kommenden Stellungsisomerie. F. Stolz[1]), R. v. Rothenburg[2]).

a) Aus *Hydrazinhydrat* mit: Acrolein, F. Wirsing[3]); Mesityloxyd (Trimethylpyrazolin[4]); Allyljodid (Diallylpyrazolidinjodid[5]); Crotonaldehyd (Methylpyrazolin), R. v. Rothenburg[6]); Acetessigaldehyd (Methylpyrazol[7]); Zimmtaldehyd (Phenylpyrazolin[8]); Benzoylaldehyd (Phenylpyrazol[9]).

β-Diketone und β-Ketonaldehyde, L. Knorr[10]), Aethylaceton (Dimethylpyrazol), R. von Rothenburg[11]); Acetylaceton (Dimethylpyrazol), G. D. Rosengarten[12]); Methylacetylaceton (Trimethylpyrazol), B. Oettinger[13]); Methyl- und Dimethylacetylaceton (Tetramethylpyrazol), L. Knorr und B. Oettinger[14]); Benzoylaceton (Methylphenylpyrazol[15]).

Acetbernsteinsäureester (Methylpyrazolonessigester), Th. Curtius[16]); Diacetbernsteinsäureester (Bismethylpyrazolon[17]); Diacetylacetessigester oder Aethylidenacetessigester (Dimethylpyrazolcarbonsäure), G. D. Rosengarten[18]); Benzoylessigester (Phenylpyrazolon). Th. Curtius[19]); Benzoylacetessigester (Phenylmethylpyrazolcarbonsäure), B. Sjollema[20]); Dehydracetsäure (Methylpyrazolon), R. v. Rothenburg[21]); Dehydrobenzoylessigsäure (Phenylpyrazolon[22]); Cumalinsäure (Pyrazolon[23]).

Phenylpropiolsäure (Phenylpyrazolon[24]). — Dicarboxyglutaconsäureester[25]) oder Aminoäthylendicarbonsäureester (Isopyrazoloncarbonsäureester). S. Ruhemann und R. S. Morell[26]).

Malonitril (Diamidopyrazol), R. v. Rothenburg[27]).

b) Aus *Methylhydrazin* und Acetylaceton (Trimethylpyrazolin), L. Knorr[28]).

c) Aus *Phenylhydrazin* mit: Acetessigester (Antipyrin), Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[29]), C. Walker[30]); Amidoacetessigester (Phenylmethylpyrazolonazobenzol), L. Gabriel und Th. Posner[31]); Dibenzoylbernsteinsäureester [?] (Bisdiphenylpyrazolon), L. Knorr und M. Scheidt[32]).

---

[1]) Ber. 27, 407. — [2]) Daselbst, S. 946, 1099. — [3]) J. pr. Chem. 50, 531. — [4]) Daselbst, S. 535. — [5]) Daselbst, S. 537. — [6]) Ber. 27, 956. — [7]) Daselbst, S. 789, 955. — [8]) Daselbst, S. 788. — [9]) Daselbst, S. 789. — [10]) Daselbst, Ref., S. 685. — [11]) Daselbst, S. 1097. — [12]) Ann. Chem. 279, 237. — [13]) Daselbst, S. 244. — [14]) Daselbst, S. 235, 247. — [15]) Daselbst, S. 248. — [16]) J. pr. Chem. 50, 517. — [17]) Daselbst, S. 519. — [18]) Ann. Chem. 279, 239, 243. — [19]) J. pr. Chem. 50, 515. — [20]) Ann. Chem. 279, 251. — [21]) Ber. 27, 790. — [22]) Daselbst, S. 791. — [23]) Daselbst, S. 792, 1099. — [24]) Daselbst, S. 783. — [25]) Daselbst, S. 1658. — [26]) Daselbst, S. 2747. — [27]) Daselbst, S. 690. — [28]) Ann. Chem. 279, 232. — [29]) Ber. 27, Ref., S. 282. — [30]) Amer. Chem. J. 16, 436. — [31]) Ber. 27, 1143. — [32]) Daselbst, S. 1168.

Digitized by Google

Phenylpropiolsäure (Diphenylpyrazolon), R. v. Rothenburg[1]); Aminoäthylendicarbonsäureester (Phenylisopyrazoloncarbonsäureester), S. Ruhemann und R. S. Morell[2]).

Thio-(Trithio-)Acetylaceton (Thio- bezw. Trithio-Dimethylphenylpyrazol), A. Angeli u. Magnani[3]).

Dichlorpropanondihydrazon (Chlorphenylbenzolazopyrazol), H. v. Pechmann und L. Vanino[4]).

d) Aus *Diazoessigester* und Aconit-, Citracon-, Itaconsäureester (Pyrazolintricarbonessig-, Methylpyrazolintricarbon-, Pyrazolindicarbonessigsäureester), E. Buchner, H. Witter, H. Dessauer[5]).

e) Aus *Diazomethan* und Fumarsäureester (Pyrazolindicarbonsäureester), H. v. Pechmann[6]).

f) Durch Umlagerung von Dimethylketazin (Trimethylpyrazolin), Th. Curtius und A. Försterling[7]).

g) Phenylmethylpyrazolidon aus Formylphenylhydrazidobuttersäureester, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[8]).

h) Phenylazophenylketopyrazolonphenylhydrazon aus Formazylglyoxalsäurehydrazon, E. Bamberger und J. Müller[9]).

i) Phenylbenzolazopyrazol aus Propantriphenylhydrazon, H. v. Pechmann und L. Vanino[10]).

Vergleich des Glyoxalins mit dem Pyrazol und Pyridin. L. Balbiano[11]). Discussion der Lophinformel und ihres Aethylanalogons, J. Tröger[12]).

Ringschlüsse. Aethylmethylimidazolon aus Amidopropylmethylketon und Kaliumcyanat. S. Gabriel und Th. Posner[13]).

Aethylmethylimidazolylmercaptan, analog Vorigem mittelst Rhodankalium[14]); Methylimidazoloncarbonsäureester aus Amidoacetessigester mit Kaliumcyanat.

Mercaptomethylimidazolcarbonsäureester, analog mit Rhodankalium[15]).

Oxalylguanidin aus Oxalester und Guanidinrhodanid, A. Michael[16]).

Acetophenonalkoholureïd aus Amidoacetophenon und Kaliumcyanat, H. Rupe[17]).

---

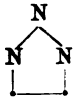
[1]) Ber. 27, 784. — [2]) Daselbst, S. 2747. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 355. — [4]) Ber. 27, 224. — [5]) Ber. 27, 868—879. — [6]) Daselbst, S. 1890. — [7]) Daselbst, S. 771. — [8]) Daselbst, Ref., S. 687. — [9]) Daselbst, S. 152. — [10]) Daselbst, S. 222. — [11]) Gazz. chim. ital. 24, II, 111. — [12]) J. pr. Chem. 50, 459. — [13]) Ber. 27, 1038. — [14]) Daselbst, S. 1039. — [15]) Daselbst, S. 1144. — [16]) J. pr. Chem. 49, 31. — [17]) Ber. 27, 583.

Digitized by Google

Phenylthioamidodihydroimidazol aus Acetalylphenylthiosemicarbazid und Säuren, E. Fischer und P. Hunsalz[1]).

Dinitropentaphenyldihydroimidazol aus p-Nitroanilin und Benzaldehyd. O. Kühling[2]).

Aethyldiphenylmethylimidazol aus Benzil und Aethylamin. F. R. Japp und W. B. Davidson[3]).



Phenylazophenolosotriazolcarbonsäure aus Formazylglyoxalsäurephenylhydrazon. E. Bamberger u. J. Müller[4]).

Triphenylosotriazon-p-carbonsäureester aus Benziloximhydrazoncarbonsäureester. K. Auwers und A. Clos[5]).

Hydrazodicarbon*imid* aus dem Amid, J. Thiele und O. Stange[6]).

Triazolderivate aus Formamid und Formylhydrazin bezw. Formylphenylhydrazin, G. Pellizari[7]).

Guanazolderivate aus Hydrazinen der aromatischen Reihe mit Dicyandiamid[8]).

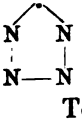
Urazol aus Hydrazodicarbamid und aus Hydrazin mit *Biuret*, G. Pellizari und G. Cuneo[9]).

Dithiourazol aus Hydrazidicarbonthioamid; Analoge aus alkylirten Harnstoffen. M. Freund[10]).

Diphenyltriazol aus Dibenzylhydrazidin. A. Pinner[11]). Analog das Ditolyltriazol. A. Pinner und N. Caro[12]).

Bisphenylmethyl (-äthyl, -propyl) -triazol aus Cyanphenylhydrazin und Essig- (Propion-, Butter-)säureanhydrid. E. Fischer und F. Müller[13]).

Cyanisopropylphenyltriazol aus Dicyanisobutyrylphenylhydrazin. O. Widman[14]).



Phenyltetrazotsäure aus Benzenylhydrazidin und salpetriger Säure, A. Pinner[15]); analog p-Tolyltetrazotsäure. A. Pinner und N. Caro[16]).

Tetrazoliumhydroxyde durch Oxydation von Formazylverbindungen. H. v. Pechmann und P. Runge[17]).

---

[1]) Ber. 27, 2204. — [2]) Daselbst, S. 567. — [3]) Chem. News 69, 118; 70, 303. — [4]) Ber. 27, 152. — [5]) Daselbst, S. 1135. — [6]) Ann. Chem. 283, 16. — [7]) Gazz. chim. ital. 24, II, 222—229. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, I, 481. — [9]) Daselbst, S. 499, 506. — [10]) Ber. 27, 1774. — [11]) Daselbst, S. 997. — [12]) Daselbst, S. 3280, 3284. — [13]) Daselbst, S. 185. — [14]) Daselbst, S. 1965. — [15]) Daselbst, S. 990. — [16]) Daselbst, S. 3278, 3282. — [17]) Daselbst, S. 2921.

Digitized by Google

Theoretisches über das Pyridin. L. Balbiano[1]).
Spaltungsgeschwindigkeit des Glutarimids. A. Miolati[2]).

Ringschlüsse. Methylpiperidon aus δ-Amidocapronsäure. J. Zeller[3]).

Amidopropylpiperidon aus Di-(amidopropyl)essigsäure. A. Reifsert[4]).

Sulfopiperidon aus Sulfo-δ-amidovaleriansäure und Essigsäureanhydrid. A. Thöl und F. Framm[5]).

Triacetonamin aus Phoron und Ammoniak. J. Guareschi[6]).

Pyridinderivate aus Aldehyden und Benzoylpiperidin. L. Rügheimer[7]).

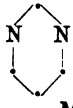
Spaltung des Allyltriacetonamins in Phoron und Allylamin. J. Guareschi[6]).

Discussion dieses Systems für ein Einwirkungsproduct von Hydrazinhydrat auf Diacetsuccinsäureester. Th. Curtius[8]).

Ringschlüsse. Methylpyridazinon aus Lävulinsäurehydrazid[9]). Vgl. R. Anschütz und W. F. Montfort[10]).

Phenylpyridazinon aus β-Benzoylpropionsäureester, Phenylpyridazincarbonsäureester aus β-Benzoylisobernsteinsäureester und Hydrazinhydrat. Th. Curtius[11]).

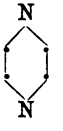
Phenylhydroxypyridazoncarbonsäureamid aus Phenylhydrazonoxaloxyfumarsäureester und Ammoniak. S. Ruhemann[12]).



Anhydrodiacetoncarbamid aus Diacetonaminoxalat und Kaliumcyanat; analog Sulfoderivat mittelst Rhodankalium. W. Traube[13]).

Malonylguanidin aus Malonester und Guanidinrhodanid. A. Michael[14]).

Thiobarbitursäure aus Natriummalonester und Thioharnstoff[15]).



Piperazinderivate aus Glycol, Aethylenchlorid, -bromid und den Natriumsalzen von Diacyläthylendiaminen. Chemische Fabrik auf Actien (E. Schering[16]).

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 101. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 519. — [3]) Monatsh. 15, 30. — [4]) Ber. 27, 980. — [5]) Daselbst, S. 2016. — [6]) Accad. di Torino 29, 683, 689. — [7]) Ann. Chem. 281, 36—88. — [8]) J. pr. Chem. 50, 522. — [9]) Daselbst, S. 524. — [10]) Ann. Chem. 283, 6. — [11]) J. pr. Chem. 50, 529. — [12]) Ber. 27, 1270. — [13]) Daselbst, S. 278. — [14]) J. pr. Chem. 49, 36. — [15]) Daselbst, S. 38. — [16]) Ber. 27, Ref., 349.

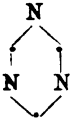
Digitized by Google

Dioxypiperazin durch Polymerisation des Aminoacetaldehyds. E. Fischer[1]).

Dibenzyldiacipiperazin aus Benzylaminoessigsäure. A. T. Mason und G. R. Winder[2]).

Pyrazinbasen aus Glycerin und Ammoniumsalzen. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[3]).

Pyrazine aus Amidoketonen durch Oxydation. S. Gabriel[4]).



Benzalbiuret aus den Componenten. P. Biginelli[5]).

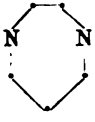
Ditolylmethylkyanidin aus Tolyltetrazotsäure und Essigsäureanhydrid. A. Pinner und N. Caro[6]).

Bishydrazicarbonyl aus Hydrazidicarbonester; Methenylcarbohydrazid aus Carbohydrazid und Orthoameisensäureester. Th. Curtius und K. Heidenreich[7]).

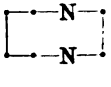
Methylhydrazincarbimin aus Aceto(-Benzo-, Tolu-)-nitril und Hydrazinhydrat. Th. Curtius und G. M. Dedichen[8]).

Diphenyldihydrotetrazin aus Benzenylhydrazidin und Hydrazin. A. Pinner[9]).

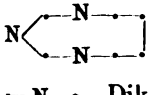
Analog die Ditolylverbindung. A. Pinner und N. Caro[10]).



Dieses System entsteht aus Aethylendiamin und Mesityloxyd und wird durch Wasser in Aethylendiamin und Mesitylalkohol gespalten. J. Guareschi[11]).



Succinyläthylendiamin aus der Base und Bersteinsäureanhydrid. Das entsprechende Maleïnsäurederivat konnte nicht erhalten werden. F. Anderlini[12]).



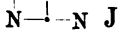
Benzalbiuretamidocrotonsäureester aus Benzaldehyd, Biurethydrat und Acetessigester. P. Biginelli[13]).

Diketodihydrooxyisonicotinamid aus Dianilidocitrazinimid. J. Ruhemann und F. S. Allhusen[14]).

---

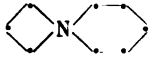
[1]) Ber. 27, 169. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 188. — [3]) Ber. 27, Ref., S. 436, 813. — [4]) Daselbst, Ref., S. 928. — [5]) Gazz. chim. ital. 24, I, 295. — [6]) Ber. 27, 3278. — [7]) Daselbst, S. 2684, 2685. — [8]) J. pr. Chem. 50, 255. — [9]) Ber. 27, 986. — [10]) Daselbst, S. 3285. — [11]) Accad. Torino 29, 692—704. — [12]) Gazz. chim. ital. 24, I, 404. — [13]) Gazz. chim. ital. 24, I, 293 und Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 196. — [14]) Ber. 27, 579.

Digitized by Google

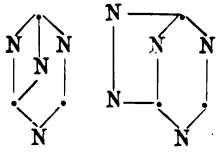


Discussion dieses Systems für die Cyanurverbindungen. J. Tröger[1]).

Tetramethylendicarbonsäureimid [?] aus dem Diamid. W. H. Perkin[2]). Analog das Anil[3]).

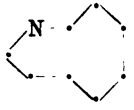


Chlorpiperiliumhydrin aus Piperidiniumhydrinchlorid. L. Niemilowicz[4]).



Discussion dieser Systeme für das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf trimeres Tribromacetonitril. C. Broche[5]).

Pentamethylendicarbonsäurephenylimid aus dem Anhydrid mit Anilin. W. H. Perkin[6]).



Indolderivate aus Acetessigester und Phenylhydrazin, C. Walker[7]); aus Benzoin und primären aromatischen Basen. F. R. Japp und T. S. Murray[8]).

Diphenylanilindol und Diphenyltoluindol aus p-Toluidin und Benzoinanilid. B. Lachowicz[9]).

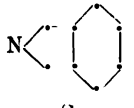
Methylindolsulfosaures Natrium aus Monomethylanilin und Glyoxalnatriumbisulfit. O. Hinsberg und J. Rosenzweig[10]).

Skatol (?) aus Phenylhydrazinisobutyrylameisensäure und alkoholischer Schwefelsäure. K. Brunner[11]).

Skatol durch Umlagerung von Dihydrochinolin aus Phenylglycolinäthyläther. E. Bamberger und M. Kitschelt[12]).

Indigo aus Amidophtalsäure. Badische Anilin- und Sodafabrik[13]).

Versuche, Dianilinobernsteinsäure in Indigo überzuführen. D. Vorländer[14]).



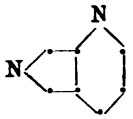
Diphtalyläthylendiimid aus den Componenten. F. Anderlini[15]).

Sprengung des Phenylindoxazenringes. P. Cohn[16]).

---

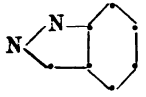
[1]) J. pr. Chem. 50, 458. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 584. — [3]) Daselbst, S. 584. — [4]) Monatsh. Chem. 15, 127. — [5]) J. pr. Chem. 50, 112. — [6]) Chem. Soc. J. 65, 589. — [7]) Amer. chem. J. 16, 432. — [8]) Chem. Soc. J. 65, 889. — [9]) Monatsh. Chem. 15, 403. — [10]) Ber. 27, 3257. — [11]) Monatsh. Chem. 15, 763. — [12]) Ber. 27, 3420. — [13]) Daselbst, Ref., S. 443. — [14]) Ber. 27, 1605. — [15]) Gazz. chim. ital. 24, I, 406. — [16]) Monatsh. Chem. 15, 653.

Digitized by Google

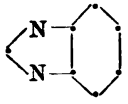


Chinolinsäureimid aus dem Amid, sowie aus dem chinolinaminsauren Ammon. A. Philips[1]), C. Engler[2]).

Chinolinsäureanil aus dem Imid mit Anilin[2]).



Hydrazinbenzoësäureanhydrid aus Benzoësäure-o-thionylhydrazon. J. Klieeisen[3]).



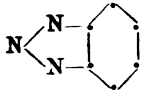
Methyläthenyl-p-acetylamidophenylenamidin aus Dimethyltriamidobenzol und Essigsäureanhydrid. J. Pinnow und G. Pistor[4]).

Aldehydine aus o-Phenylendiamin und Aldehyden. O. Hinsberg und Fr. Funcke[5]).

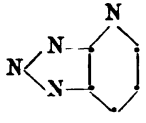
Dibenzimidazolderivate aus den Oxalylverbindungen nitrirter Amine durch Reduction. A. Gallinek[6]).

p-Diamidophenylbenzimidazol aus Triamidobenzanilid. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[7]).

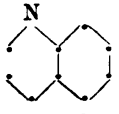
Imidazolderivate aus o-Amido-p-ditolyldiamin und Phtal- sowie Bernsteinsäureanhydrid. O. Fischer[8]).



Azimidole aus o-Nitrophenylhydrazinen. R. Nietzki, E. Braunschweig[9]).



Azimidonicotinsäure aus Diaminonicotinsäure und salpetriger Säure. W. Marckwald[10]).



Theoretisches über den Charakter der Dihydrochinolinderivate. A. Ferratini[11]), G. Ciamician, G. Boeris[12]).

Modification der Skraup'schen Chinolinsynthese. J. Walter[13]).

Chinolin aus o-Toluidin und Glyoxal. V. Kulisch[14]); aus Phenylglycolinäthyläther. E. Bamberger und M. Kitschelt[15]).

---

[1]) Ber. 27, 839. — [2]) Daselbst, S. 1788, 1789. — [3]) Daselbst, S. 2556. — [4]) Daselbst, S. 606. — [5]) Daselbst, S. 2187. — [6]) Daselbst, Ref., S. 692. — [7]) Chem. Centralbl. 65, I, 312. — [8]) Ber. 27, 2780. — [9]) Daselbst, S. 3380. — [10]) Daselbst, S. 1337. — [11]) Gazz. chim. ital. 24, II, 190. — [12]) Daselbst, S. 290—310. — [13]) J. pr. Chem. 49, 549. — [14]) Monatsh. Chem. 15, 276. — [15]) Ber. 27, 3421.

Digitized by Google

Aminolepidin aus Phenylhydrazolepidin; Amidochinaldin aus Phenylhydrazochinaldin durch Reduction. W. Marckwald[1]).

Hexahydrocarbostyril aus Benzoylamidohexahydrozimmtsäure. E. Bamberger und S. Williamson[2]).

Oxycarbostyril aus Oxyamidozimmtsäure. L. Gattermann[3]).

Phenyloxychinolin aus Acetophenon und Anthranilsäure. St. Niementowski[4]).

Carboxyphenylcinchoninsäure aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Anthranilsäure. Analog wie letztere reagiren Anisidin und Aminophenole. O. Döbner und K. Fettback[5]).

Isochinoline aus Isocumarinderivaten. P. Fritsch[6]).

Isochinolin aus Zimmtaldoxim. E. Bamberger und C. Goldschmidt[7]); aus Benzylidenamidoacetat. C. Pomeranz[8]).

Methylisochinolin aus Acetophenon und Amidoacetal[9]).

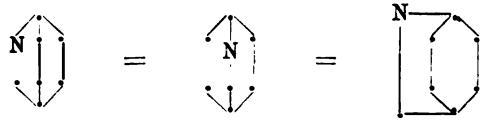
Isocarbostyril aus Isocumarin. E. Bamberger u. W. Frew[10]).

Phenylisocarbostyrilcarbonsäure und Derivate aus Isocumarincarbonsäure und Ammoniak (Methyl-, Aethylamin[11]).

Aethylcyanisocarbostyril aus Dipropionyl-o-cyanbenzylcyanid. F. Damerow[12]).

Imidoisohydrochinolon (?) aus Cyanbenzylcyanid und Alkalien. S. Gabriel und Th. Posner[13]).

Benzylhomophtalimidcarbonsäure aus Tricyandibenzyl[14]).



Discussion dieses Systems für Alkaloïde. G. Ciamician und P. Silber[15]). Constitution der Rosaniline. A. Rosenstiehl[16]).

W. Vaubel. Beitrag zur Kenntnifs der Triphenylmethanfarbstoffe[17]):

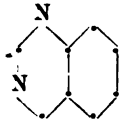
Discussion der Fischer'-, Nietzki'-, Rosenstiehl'schen Formeln mit Zugrundelegung der Vaubel'schen Benzolcon-

---

[1]) Ann. Chem. **279**, 17, 18. — [2]) Ber. **27**, 1472. — [3]) Daselbst, S. 1936. — [4]) Daselbst, S. 1396. — [5]) Ann. Chem. **281**, 2 ff. — [6]) Ber. **27**, Ref., S. 436. — [7]) Daselbst, S. 1954. — [8]) Monatsh. Chem. **15**, 299. — [9]) Daselbst, S. 304. — [10]) Ber. **27**, 208. — [11]) Daselbst, S. 202 ff. — [12]) Daselbst, S. 2234. — [13]) Daselbst, S. 837. — [14]) Daselbst, S. 2494. — [15]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 365. — [16]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 212. — [17]) J. pr. Chem. **50**, 351—361.

Digitized by Google

figuration. Ohne Wiedergabe der Modellzeichnungen ist es nicht möglich, anzuführen, wie sich der Autor die Verbindung zwischen dem para-Stickstoff und dem Methankohlenstoff denkt. Es mufs daher auf das Original verwiesen werden.



Isomerieverhältnifs der Chinazoline. C. Paal und J. Weil[1]).

Phenyltetrahydrochinazolin aus o-Amidobenzylphenylhydrazinthiocarbamid (Uebergang eines siebengliedrigen in den sechsgliedrigen Ring!). M. Busch[2]).

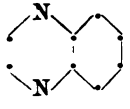
Benzyldiphenyltetrahydrochinazolin aus Benzyl-o-aminobenzylanilin und Benzaldehyd (analog reagirt Salicylaldehyd). M. Busch und H. Rögglen[3]).

Oxychinazolinderivate aus Anthranilsäure und Fettsäureamiden. St. Niementowski[4]).

Diketochinazoline aus substituirten Anthranilsäuren, W. Wielandt[5]); aus carboxylirten Diphenylharnstoffen, A. Stewart[6]).

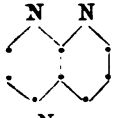
Phenylketotetrahydrochinazolin aus Aminobenzyldiphenylharnstoff (analog wird die p-Tolylverbindung erhalten). C. Paal und J. Weil[7]).

Phenyldiketotetrahydrochinazolin aus Phenylureïdobenzoësäure. C. Paal[8]).

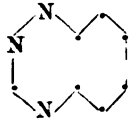


Die Reaction: $CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH_2 = CH_3OH + C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_2H_4$ liefs sich durch Erhitzen nicht erreichen. R. Diefenbach[9]).

Chinoxalinderivat aus Benzil und der aus p-Toluylenazodimethylanilin entstehenden Orthosemidinbase. D. R. Boyd[10]).



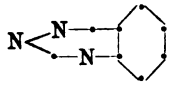
Octohydronaphtyridin aus Di(γ-amidopropyl)essigsäure. A. Reissert[11]).



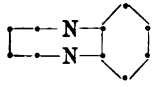
Phenphenyltriazin aus Formazylbenzol und Eisessigschwefelsäure. H. v. Pechmann[12]).

[1]) Ber. 27, 34. — [2]) Daselbst, S. 2898. — [3]) Daselbst, S. 3244. — [4]) Daselbst, Ref., S. 596. — [5]) J. pr. Chem. 49, 319. — [6]) Daselbst, S. 318. — [7]) Daselbst, S. 37, 47. — [8]) Daselbst, S. 977. — [9]) Ber. 27, 928. — [10]) Chem. Soc. J. 65, 886. — [11]) Ber. 27, 982. — [12]) Daselbst, S. 1683.

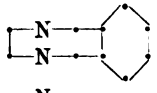
Digitized by Google



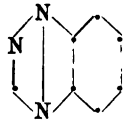
Dieses System bildet sich zwar aus o-Amidobenzylhydrazinen und Phosgen bezw. Schwefelkohlenstoff, geht aber leicht in das Chinazolinsystem (s. o.) über. M. Busch[1]).



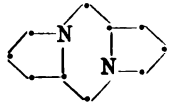
o-Phenylensuccinyldiimid aus Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid. F. Anderlini[2]).



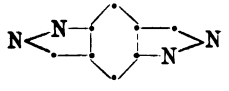
Phtalyläthylendiamid aus dem Additionsproduct von Aethylendiamin an Phtalsäureanhydrid. Derselbe[3]).



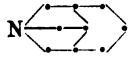
Triazine aus Aldehyden und Amidoazoverbindungen. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[4]).



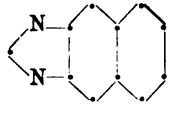
Tetramethyldiacetylpyrrocoll aus Dimethylacetylpyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid. C. U. Zanetti und E. Levi[5]).



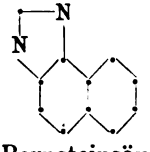
Hexahydrobenzodipyrazolon aus Succinylobernsteinsäureester und Hydrazinacetat oder -hydrat. R. v. Rothenburg[6]).



Methylenisochinolin aus Isochinolinjodmethylat. A. Claus[7]).



Aethenylnaphtylendiamin aus Diaminonaphtalin und Eisessig. P. Friedländer und S. v. Zakrzewski[8]).



Phenylnaphtylenharnstoff (?) aus β-Phenyl-o-naphtylendiamin und Phosgen.

Phenylnaphtimidazolphenyl-o-carbonsäure aus der Diaminbase und Phtalsäureanhydrid; Phenylnaphtimidazol-β-propionsäure aus dem Diamin und Bernsteinsäureanhydrid.

Aethylphenylnaphtylenthioharnstoff aus α-Aethyl-β-phenylnaphtylendiamin und Schwefelkohlenstoff.

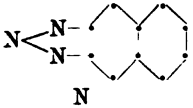
Naphtimidazolderivat aus dieser Base und Ameisensäure oder Chloral; Aethyltolyldihydronaphtimidazol aus symm. Aethyl-

---

[1]) Ber. 27, 2897. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 143. — [3]) Daselbst, S. 405. — [4]) Ber. 27, Ref., S. 954. — [5]) Gazz. chim. ital. 24, I, 551. — [6]) Ber. 27, 472. — [7]) J. pr. Chem. 49, 296. — [8]) Ber. 27, 765.

Digitized by Google

p-tolyl-o-naphtylendiamin und Formaldehyd; Analoges aus der benzylirten Base. O. Fischer[1]).



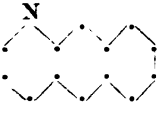
Naphtylenazimid aus 2,3-Diamidonaphtalin und salpetriger Säure. P. Friedländer und S. v. Zakrzewski[2]).

Acridon aus Aminobenzophenon und Bleioxyd. C. Gräbe und F. Ullmann[3]).

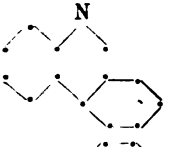
Methylacridon aus p-Tolylanthranilsäure. S. Kahn[4]).

Diamidoacridon durch Reduction von Tetranitrobenzophenon. M. Schöpff[5]).

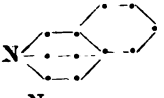
Methylirtes und gechlortes Hydroacridin aus Hydrocarbazol mit Jodmethyl bezw. Chloroform. C. U. Zanetti und E. Levi[6]).



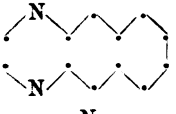
α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren aus β-Naphtylamin, Brenztraubensäure und Aldehyden. O. Döbner[7]).



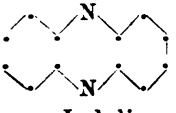
Phenantridin aus Anilbenzoylameisensäure. L. Simon[8]).



Bis-Methylen-Isochinolin aus Methylen-Isochinolinjodmethylat und Kali. A. Claus[9]).



Chinoxalinderivate des 2,3-Naphtylendiamins mit Dioxyweinsäure und Oxalsäureester. P. Friedländer und S. v. Zakrzewski[10]).



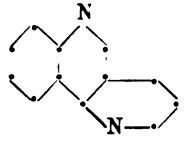
Indon aus o-Amidoditolylamin. O. Fischer und O. Jonas[11]).

Indulin aus Oxynaphtochinonanil und Methyltoluylendiamin[12]); aus Phenylendiamin[13]).

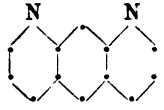
---

[1]) Ber. 27, 2773—2779. — [2]) Daselbst, S. 765. — [3]) Daselbst, S. 3484. — [4]) Ann. Chem. 279, 272. — [5]) Ber. 27, 2319. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, II, 111. — [7]) Ber. 27, 352, 2020—2030. — [8]) Compt. rend. 118, 1344. — [9]) J. pr. Chem. 49, 306. — [10]) Ber. 27, 765. — [11]) Daselbst, S. 2782. — [12]) Badische Anilin- und Sodafabrik. Daselbst, Ref., S. 150, 151. — [13]) Dahl u. Co., daselbst, Ref., S. 330.

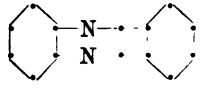
Digitized by Google



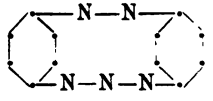
α-Methyl-γ-chinochinolin aus Amidochinaldin mit Glycerin etc. Analog Dimethylderivat aus Paraldehyd. W. Marckwald[1]).



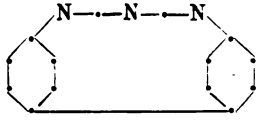
α,α-Diphenylphenanthrolin-γ,γ-dicarbonsäure aus m-Phenylendiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure. E. Ferber[2]).



o-Phenylenphtalildiamid aus dem Additionsproduct von Phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid. F. Anderlini[3]).



p-Diazoamidodiazodihydroxybenzol aus Dinitrodiazoamidobenzol und alkoholischem Kali. B. Pawlewski[4]).



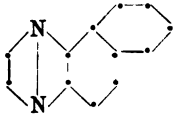
Dieses System bildet sich aus Benzidinsenföl bei der Einwirkung von Basen. M. Jaffé[5]).

Acridin aus o-Diamidobenzophenon und Zinkstaub. W. Städel[6]).

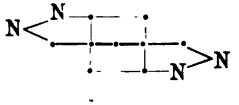
Methylacridin aus Methylacridon und Zinkstaub. S. Kahn[7]).

Diamidoacridin aus Diamidoacridon durch Reduction. M. Schöpff[8]).

Acridinfarbstoffe aus Dimethyl- und Diäthyltetramidodi-o-tolylphenylmethan und Salzsäure. A. Leonhardt u. Co.[9]); aus Fluoresceïn: Badische Anilin- und Sodafabrik[10]).



p-Tolyläthoxylnaphtostilbazoniumchlorid aus Benzil und Tolyläthoxylnaphtylendiamin; analoger Ringschluſs mit Dioxyweinsäure. O. N. Witt und H. v. Helmolt[11]).

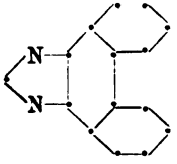


Hexahydrobenzobenzaldipyrazolon aus Benzaldehyd und Hexahydrobenzodipyrazolon. R. v. Rothenburg[12]).

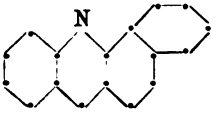
---

[1]) Ann. Chem. 279, 20. — [2]) Daselbst 281, 16. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 145. — [4]) Ber. 27, 1566. — [5]) Daselbst, S. 1558. — [6]) Daselbst, S. 3362. — [7]) Ann. Chem. 279, 273. — [8]) Ber. 27, 3362. — [9]) Daselbst, Ref., S. 58. — [10]) Daselbst, Ref., S. 351, 911. — [11]) Ber. 27, 2355 ff. — [12]) Daselbst, S. 472.

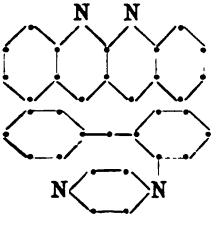
Digitized by Google



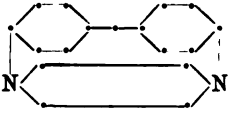
Methyldiphenylenimidazol aus Benzil und Aethylamin. F. R. Japp und W. B. Davidson [1]).



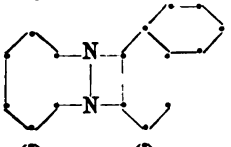
Naphtochinonacridon aus 1,2-Naphtochinon-4-anthranilsäure und Schwefelsäure. K. Lagodzinski und D. Hardine [2]). Bezifferungsschema daselbst.



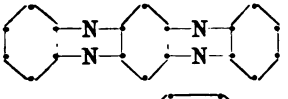
Tetrahydronaphtinolin aus Di(o-nitrobenzyl)-essigsäure. A. Reissert [3]).

oder 

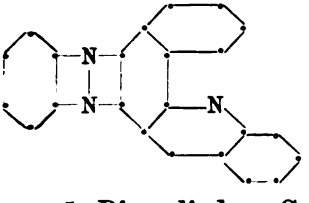
C. Friedel [4]) nimmt eines dieser Systeme an für das Einwirkungsproduct von Phosphoroxychlorür auf Acetmethylanilid.



Tolunaphtazin aus p-Tolylnaphtylendiamin und Bleioxyd. O. Fischer [5]).



Chinon-m-homofluorindin aus dem Dianilid mit Ammoniumsulfid. J. Leicester [6]).



Azin aus o-Phenylendiamin mit Naphtochinonacridon. K. Lagodzinski und D. Hardine [7]).

5. Ringglieder: C, O, N.

Theoretisches. A. Angelini [8]). — Betrachtungen über die Ringform des Glycins. J. Sakuri [9]); vergl. J. Walker [10]).

Discussion der Constitution der dimolekularen Säurecyanide. K. Brunner [11]).

---

[1]) Chem. News 70, 303. — [2]) Ber. 27, 3071. — [3]) Daselbst, S. 2252. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1029. — [5]) Ber. 27, 2778. — [6]) Chem. News 69, 290. — [7]) Ber. 27, 3071. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, II, 64. — [9]) Chem. News 69, 237. — [10]) Daselbst, S. 231. — [11]) Monatsh. Chem. 15, 771.

Digitized by Google

Isoxazolderivat aus Diisonitrosomethyleugenolperoxyd mit alkoholischem Kali. G. Malagnini[1]).

Aus Thio- und Trithioacetylaceton mit Hydroxylamin. A. Angeli und Magnani[2]).

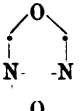
Methylisoxalon aus Acetessiganilidoxim und Natronlauge oder Eisessig. L. Knorr und B. Reuter[3]).

Phenylimidooxazolin oder Phenylamidooxazol aus Cyanacetophenon und Hydroxylamin. R. v. Rothenburg[4]).

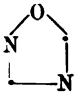
Methoxyphenyloxazolin aus Bromäthylanisamid und alkoholischem Kali; analog das Methylproduct aus γ-Brompropylanisamid. P. Rehländer[5]).

Spaltung der Oxazolinsalze zu Amidoalkylanisaten[5]).

Furazanderivat aus Diisonitrosomethyleugenolperoxyd durch Reduction. G. Malagnini[6]).



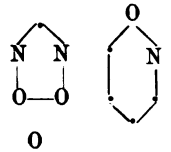
Diphenylbioxazol aus Dibenzenylhydrazidin und salpetriger Säure, A. Pinner[7]); aus Diphenyldihydrotetrazin[8]); aus Diphenyltetrazin[9]). Analog die Ditolylverbindung[10]).



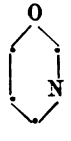
Additionsproducte von Phenylisocyanat an N-Aldoximäther. E. Beckmann[11]).

Aethenylazoximbenzenyl aus Benzoylmethenylamidoximessigsäure. H. Modeen[12]).

Azoxim aus Syndiisonitrosoisosafrol mit Phosphoroxychlorid; aus Piperonylnitril. A. Angeli und G. Malagnini[13]).



Theoretisches. A. Angeli[14]).

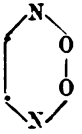


μ-p-Methoxyphenylpentoxazolin aus γ-Brompropylanisamid und alkoholischem Kali. P. Rehländer[15]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 10. — [2]) Daselbst 24, I, 354. — [3]) Ber. 27, 1174. — [4]) Daselbst, S. 1096. — [5]) Daselbst, S. 2156—2158. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, II, 11. — [7]) Ber. 27, 1001. — [8]) Daselbst, S. 1006. — [9]) Daselbst, S. 3274. — [10]) Daselbst, S. 3287. — [11]) Daselbst, S. 1957. — [12]) Ber. 27, Ref., 261. — [13]) Gazz. chim. ital. 24, II, 138. — [14]) Daselbst, S. 60, 63. — [15]) Ber. 27, 2157.

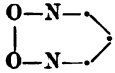
Digitized by Google



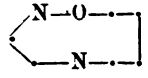
Theoretisches. A. Angeli[1]).

Diisonitrosoisomethyleugenolperoxyd aus Isomethyleugenol und salpetriger Säure. G. Malagnini[2]).

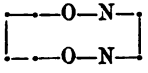
m - Dinitrobenzildioximperoxyd aus Nitrobenzhydroximsäurechlorid und Kali. Analog die p-Nitroverbindung. A. Werner[3]).



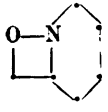
Theoretisches. A. Angeli[4]).



Additionsproduct von Maleïnsäureanhydrid an Aethylendiamin. F. Anderlini[5]).



Aethylendiaminsuccinat, -malat, -fumarat, -maleïnat. Aus den Componenten. Derselbe[6]).

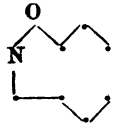


Picolinsäureäthylbetaïn aus Picolinsäureesterjodäthylat und Silberoxyd. Spaltung durch Hitze in Kohlensäure und Aethylpyridyliumhydroxyd. H. Meyer[7]).

Theoretisches. A. Angeli[8]).

Isomethyleugenolnitrosit aus Isomethyleugenol und salpetriger Säure. G. Malagnini[9]).

Betaïn der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure. H. v. Pechmann und P. Runge[10]).

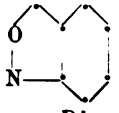


Tolylindoxazen aus o-Bromphenyltolylketoxim und Alkali oder Natriumäthylat. A. Heidenreich[11]).

---

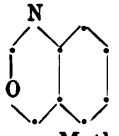
[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 59. — [2]) Daselbst, S. 7. — [3]) Ber. 27, 2848. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, II, 61. — [5]) Daselbst 24, I, 403. — [6]) Daselbst, S. 398. — [7]) Monatsh. Chem. 15, 170 ff. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, II, 59. — [9]) Daselbst, S. 19. — [10]) Ber. 27, 2923. — [11]) Daselbst, S. 1453.

Digitized by Google



Betaïnartige Structur der Hexahydroanthranilsäure. A. Einhorn und A. Meyenberg[1]).

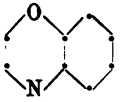
Dimethylbenzylidenketoxim-R-hexen aus Dimethylbenzylidenketo-R-hexen und Hydroxylamin. E. Knövenagel[2]).



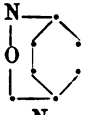
Nomenclatur. S. Gabriel und Th. Posner[3]).

Methylphenpentoxazol aus o-Amidobenzylbromid und Essigsäureanhydrid[4]).

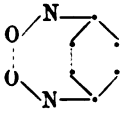
Der Thiocumazonring läfst den Sauerstoff leicht durch Stickstoff ersetzen und wird bei der Reduction leicht gespalten. C. Paal und O. Commerell[5]).



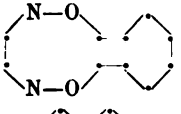
Vergeblicher Versuch, den Ringschluſs durch Erhitzen von Amidoäthyl-o-amidophenol zu bewirken. R. Diefenbach[6]).



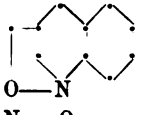
Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäure aus dem Chlorhydrat. A. Einhorn und A. Meyenberg[7]).



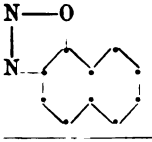
Theoretisches. A. Angeli[8]).



Aethylendiaminphtalat aus den Componenten. F. Anderlini[9]).



Chinaldin-β-Carbonsäure-Methylbetaïn aus dem Chlormethylat. A. Claus und J. Steinitz[10]).

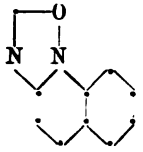


Naphtalin 2,1-Diazooxyd aus alkalischer β-Diazonaphtalinlösung durch Oxydation. E. Bamberger[11]). Analoge Nitroverbindung. F. Gaefs und A. Ammelburg[12]).

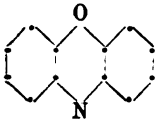
---

[1]) Ber. 27, 2470. — [2]) Ann. Chem. 281, 119. — [3]) Ber. 27, 3515. — [4]) Daselbst, S. 3515. — [5]) Daselbst, S. 1867, 1868. — [6]) Daselbst, S. 928. — [7]) Daselbst, S. 2831. — [8]) Gazz. chim. ital. 24, II, 61. — [9]) Daselbst 24, I, 401. — [10]) Ann. Chem. 282, 127. — [11]) Ber. 27, 680. — [12]) Daselbst, S. 2213.

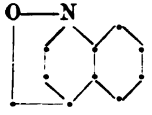
Digitized by Google



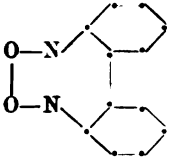
Benzenylamidoxim aus Amidochinolinmethylhydroxyd und Benzoylchlorid. W. Roser[1]).



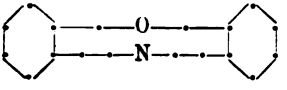
Aus o-Amidophenol und Quecksilberoxyd.
O. Fischer und O. Jonas[2]).



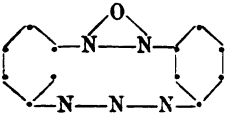
p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure-Methylbetaïn; p-Oxycinchoninsäure-Methylbetaïn; p-Oxy-α-phenylcinchoninsäure-Methylbetaïn aus den Jod- bezw. Chlormethylaten mit Silberoxyd.
A. Claus und G. Brandt[3]).



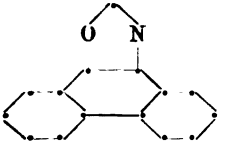
Theoretisches. A. Angeli[4]).



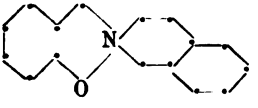
Anhydrooxyvinylbenzoësäureimid aus dem Anhydrisirungsproduct der Säure mit Ammoniak. E. Bamberger und W. Frew[5]).



p-Diazoamidoazoxybenzol aus Dinitrodiazoamidobenzol und alkoholischem Kali.
B. Pawlewski[6]).



Diphenylenoxazolderivate aus Phenanthrenchinon und Benzylamin. F. R. Japp und W. B. Davidson[7]).

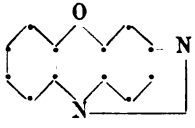


Pyrocatechinglycoisochinolin aus dem Chlorhydrat durch Alkali. M. Nencki[8]).

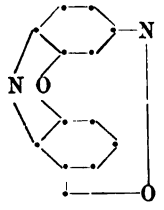
---

[1]) Ann. Chem. 282, 382. — [2]) Ber. 27, 2784. — [3]) Ann. Chem. 282, 87, 96, 104. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, II, 61. — [5]) Ber. 27, 201. — [6]) Daselbst, S. 1567. — [7]) Chem. News 70, 303. — [8]) Ber. 27, 1970.

Digitized by Google



oder [?]



Constitution des Gallocyanins. P. Cazeneuve[1]).

6. Ringglieder: C, S, N.

Thiohydantoinessigsäure aus Sulfoharnstoff und Monobrombernsteinsäure; analoger Ringschluſs mittelst Diphenylthioharnstoff; Spaltungen der Ringe durch Barytwasser. R. Tambach[2]).

Dibenzylmethylthiazole aus Chloraceton und den beiden Dibenzylthioharnstoffen. G. Marchesini[3]).

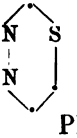
Spaltung des Dimethylthiazolins bei der Reduction. A. Schuftan[4]).

Phenylimidothiobiazolin aus Phenylthiosemicarbazid und Ameisensäure; analoger Ringschluſs mittelst Acetylchlorid; Methylimidothiobiazolin aus Formylmethylthiosemicarbazid; Methylproduct aus Methylthiosemicarbazid und Acetylchlorid; Allylimido-thiobiazolin aus Formylallylthiosemicarbazid und Acetylchlorid; analog das Methylproduct; Allylimidophenylthiobiazolin aus Benzoylallylthiosemicarbazid und Acetylchlorid. G. Pulvermacher[5]).

Phenyldithiobiazolonsulfhydrat aus phenylhydrazinsulfocarbazinsaurem Kalium. M. Busch[6]).

Phenylthiobiazolonsulfhydrat aus phenylsulfocarbazinsaurem Kalium und Phosgen[7]).

Thiobiazoldisulfhydrat aus Hydrazinsulfat und Schwefelkohlenstoff[8]).



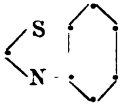
Nomenclatur und Bezifferung des *Diazthins*. M. Busch[9]).

Phenylthiopentahydro-1,3,4-diazthin aus Phenylsulfocarbazinsäure und Aethylenbromid[10]).

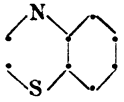
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 86; Compt. rend. **118**, 473; Chemikerzeit. **18**, Rep., S. 3. — [2]) Ann. Chem. **280**, 233—246. — [3]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 65 ff. — [4]) Ber. **27**, 1010. — [5]) Daselbst, S. 613—629. — [6]) Daselbst, S. 2510. — [7]) Daselbst, S. 2515. — [8]) Daselbst, S. 2518. — [9]) Daselbst, S. 2509. — [10]) Daselbst, S. 2516.

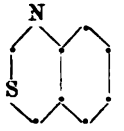
Digitized by Google



Sulfäthylbenzenylamidophenylmercaptan aus Sulfäthylbenzoësäurethioanilid und Ferricyankalium. K. Auwers und C. Beger[1]).

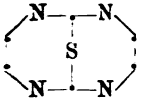


Phenylmethylsulfocarbizin aus Diphenyldimethylsulfosemicarbazid und Salzsäure; Spaltung durch Kalischmelze. C. D. Harries und E. Löwenstein[2]).

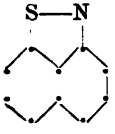


Thiocumithiazon aus o-Amidobenzylalkohol und Schwefelkohlenstoff; Ersatz des Schwefels durch Stickstoff. C. Paal und O. Commerell[3]).

Methylphenpenthiazol aus Methylphenpentoxazolbromhydrat mit Phosphorpentasulfid; aus Amidobenzylchlorid, Essigsäureanhydrid und Phosphorsulfid; aus Amidobenzylalkohol und denselben Agentien; aus Acetamidobenzylalkohol; aus Amidobenzylchloridchlorhydrat und Thioacetamid; aus Acetamidobenzylsulfid und Phosphorchlorid; analoger Ringschluſs aus o-Benzamidobenzylchlorid mit Phosphorpentasulfid. S. Gabriel und Th. Posner[4]).

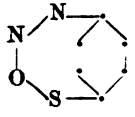


Dieses System soll sich aus Diäthylendithioharnstoff durch Austritt von Schwefelwasserstoff bilden. M. Jaffé und B. Kühn[5]).

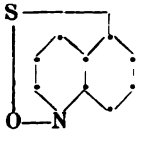


Naphtsultamdisulfosäure aus 1-Naphtylamin-4,8-disulfosäure und rauchender Schwefelsäure; analoge Trisulfosäure. O. Dressel und R. Kothe[6]).

7. Ringglieder: C, O, S, N.



W. Vaubel[7]) giebt eine Modellzeichnung des inneren Anhydrids der p-Diazobenzolsulfosäure mit Zugrundelegung seiner Benzolconfiguration.

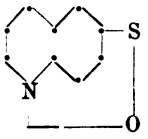


Chinolin-ana-sulfosäure-Methylbetaïn aus der Sulfosäure mit Jodmethyl. A. Claus und J. Steinitz[8]).

---

[1]) Ber. 27, 1741. — [2]) Daselbst, S. 864 ff. — [3]) Daselbst, S. 2427—2433. — [4]) Daselbst, S. 3519—3524. — [5]) Daselbst, S. 1665. — [6]) Daselbst, S. 2137—2149. — [7]) J. pr. Chem. 49, 316. — [8]) Ann. Chem. 282, 135.

Digitized by Google

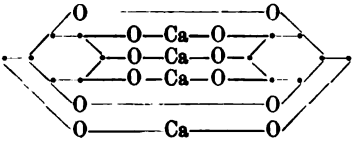


Chinon-para-sulfosäure-Methylbetaïn aus dem Silbersalz der Sulfosäure mit Jodmethyl [1]).

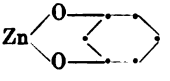
8. Ringglieder: C, X.

Acetylencalcium wird durch Aethylalkohol nicht zu $CaO(C_2H_5)_2$ gesprengt, sondern zu complicirteren Producten: $n\,CaO$ [?] $+ n'C_2H_6O$. De Forcrand [2]). Dies spricht neben anderen Gründen dafür, dafs das Carbid nicht dem dreigliedrigen Ringe entspricht, sondern ein polymeres sein dürfte.

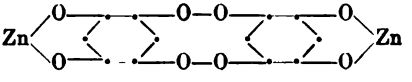
9. Ringglieder: C, O, X.



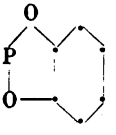
P. Cazeneuve [3]) glaubt, dass diese Combination möglicherweise in dem blauen Körper vorliegt, welchen Kalkwasser aus dem Oxydationsproduct der Gallussäure fällt.



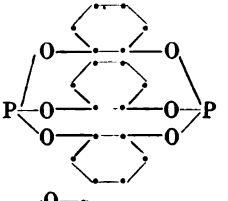
Zinksalz des Dibromgallanilids.



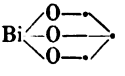
Vergleich mit voriger Combination. P. Cazeneuve [4]).



Secundäres Brenzcatechinchlorphosphin aus Brenzcatechin und Phosphortrichlorür. Mit Resorcin und Hydrochinon findet kein Ringschlufs statt. W. Knauer [5]).



Vergl. hierzu R. Anschütz und W. Posth [6]), welche nebenstehende Constitution aufstellen.

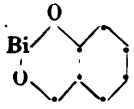


Wismuthmesoxalat. H. Causse [7]).

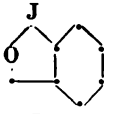
---

[1]) Ann. Chem. **282**, 136. — [2]) Compt. rend. **119**, 1266. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 499. — [4]) Compt. rend. **118**, 1048; Bull. soc. chim. [3] **11**, 498, 499. — [5]) Ber. **27**, 2569. — [6]) Daselbst, S. 2751. — [7]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 673, 696; Compt. rend. **119**, 230.

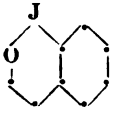
Digitized by Google



Basisches Wismuthnitrosalicylat. H. Causse [1]).



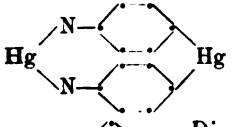
Jodosobenzoësäure aus Jodbenzoësäure durch Oxydation. W. Raum [2]). Vgl. P. Askenasy und V. Meyer [3]).



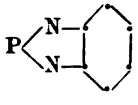
o-Jodosophenylessigsäure. Chlorderivat aus Jodchloridphenylessigsäure und Wasser. W. Raum [4]).

10. Ringglieder: C, N, X.

Dieses System ist wahrscheinlich im Mercuriformylharnstoff vorhanden. C. Matignon [5]).



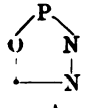
p-Mercuridiphenylendiacetylmercuridiamin aus Acetanilid und Mercuriacetat. L. Pesci [6]).



Diese Combination erörtert O. Hinsberg [7]) für ein aus Toluylendiamin und Phosphorpentachlorid erhaltenes Product.

11. Ringglieder: C, O, N, X.

Calciumsalz der Oxalursäure. C. Matignon [8]).



Lacton der s-Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure aus Benzoylphenylhydrazin und Phosphorchlorid. H. v. Pechmann und L. Seeberger [9]).

Analoges Lacton der s-Dibenzoylphenylhydrazidophosphorsäure [10]).

---

2. Umlagerungen.

C. A. Bischoff [11]) hat die wichtigsten Umlagerungen in zwei Hauptclassen eingetheilt: Intramolekulare und Intermolekulare.

---

[1]) Compt. rend. 119, 692; Bull. soc. chim. [3] 11, 1187. — [2]) Ber. 27, 3232. — [3]) Daselbst 26, 1366. — [4]) Daselbst 27, 3234. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 11, 573. — [6]) Gazz. chim. ital. 24, II, 449, 458. — [7]) Ber. 27, 2179. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 11, 575. — [9]) Ber. 27, 2123. — [10]) Daselbst, S. 2124. — [11]) Handbuch der Stereochemie, S. 759—777.

Digitized by Google

Von der ersteren Classe liefsen sich ebenso wie für die zweite stereochemische Beziehungen geltend machen. Wir müssen uns hier darauf beschränken, die den Betrachtungen zu Grunde gelegten Beispiele anzuführen und zur Ergänzung derselben dasjenige nachzutragen, was nach dem Erscheinen des citirten Werkes publicirt wurde.

1. *Gegenseitiger Platzwechsel mit Aenderung der Structur.* Pinakolingruppe; Methylisopropylketon für Trimethylacetaldehyd Dimethyläthylcarbinol; Diäthylmethylcarbinol; Dibrompropionsäure.

2. *Gegenseitiger Platzwechsel ohne Aenderung der Structur.* Maleïn-, Fumarsäuretypus. Für diese Art von Umlagerungen ist weiterhin von Bedeutung geworden, dafs R. Fittig[1]) jene Umlagerungen bei den einbasischen ungesättigten Säuren quantitativ aufklärte, die einer Verlegung der doppelten Bindung entsprechen:

$$R{-}CH = CH{-}CH_2{-}COOH \text{ und } R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH = CH{-}COOH.$$

Da die Säuren des ersten Typus leicht in Lactone übergehen, so bietet sich eine Reaction, durch die die Structurisomerie deutlich von der Stereoisomerie in diesen Fällen unterschieden werden kann. Besonderes Interesse beanspruchen für uns die Beobachtungen über die Angelica- (I) und Tiglinsäure (II). Die erstere ist ungleich beständiger, als alle bisher untersuchten

I. $CH_3{-}C{-}H$ ‖ $CH_3{-}C{-}COOH$ II. $H{-}C{-}CH_3$ ‖ $CH_3{-}C{-}COOH$

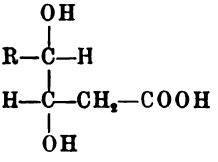
$\beta\gamma$-Säuren. Der beim Kochen mit Natronlauge sich vollziehende Uebergang in Tiglinsäure erfolgt äufserst langsam, er verläuft ferner ohne Bildung einer Oxysäure und ist nicht umkehrbar. Wie diese Erscheinungen, so zeigten auch die Oxydationsversuche, dafs die beiden Säuren einer anderen Classe von Isomerie angehören, als obige Typen von $\beta\gamma$- und $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren.

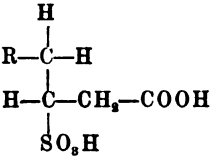
A. Saytzeff[2]) erörterte die Umlagerungen und Additionserscheinungen bei den Oel-Elaïdin ($R = C_{14}H_{29}$)- und den Eruca-Brassidin ($R = C_{18}H_{37}$)-säuren:

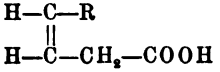
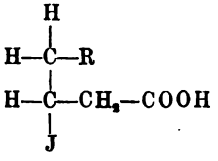
Oel-, Eruca-säure I. $R{-}C{-}H$ ‖ $H{-}C{-}CH_2{-}COOH$ → II. H \| $R{-}C{-}H$ \| $H{-}C{-}CH_2{-}COOH$ \| J

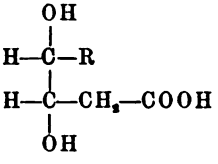
[1]) Ann. Chem. 283, 47—148. — [2]) J. pr. Chem. 50, 84.

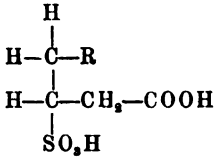
Digitized by Google

III. 

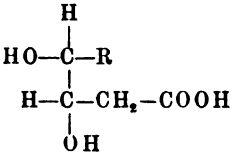
IV. 

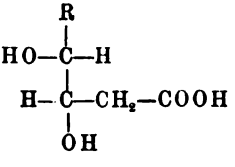
Elaïdin-, Brassidinsäure V.  → VI. 

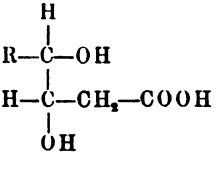
VII. 

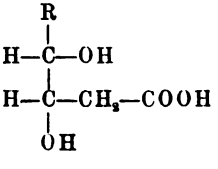
VIII. 

VI. geht in II. über durch Platzwechsel. III. und VII. vermögen trotz der γ-Stellung der Hydroxyle keine Lactone zu bilden, da die „correspondirende“ Stellung von Hydroxyl über Carboxyl in Folge der „richtenden“ Wirkung der zu einander die gröfste Affinität besitzenden Radicale nicht eintritt. Hiernach hält der Autor die Configuration III. und VII. sowie IX. und X. für günstiger als XI. und XII.:

IX. 

X. 

XI. 

XII. 

Analoge Betrachtungen werden dann auf die oben formulirte Sulfosäure ausgedehnt.

Ueber die *zweibasischen* Säuren liegen folgende neuen Beobachtungen vor:

Digitized by Google

J. H. van't Hoff[1]) erwähnt einen Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure, den er freundlicher Privatmittheilung zu Folge in der Weise ausführte, dafs auf eine mit schwarzem Papier beklebte Krystallisationsschale eine Glasplatte gelegt wurde, die oben ebenfalls beklebt war, aber in der Beklebung eine blofsgelegte Stelle aufwies. Die untere Fläche der Glasplatte war mit Maleïnsäurelösung bestrichen. In der Schale befand sich eine Spur Brom. Einige Secunden lang dem Sonnenlichte exponirt, zeigte die *blofsgelegte Stelle* feste *Fumarsäure*ausscheidung, die nach dem Eintrocknenlassen der Säurelösung in charakteristischer Form erhalten blieb.

S. Tanatar[2]) erhitzte Maleïnsäure mit Benzol verschiedene Zeit auf verschiedene Temperaturen und bestimmte quantitativ die neben Fumarsäure gebildete Aepfelsäure, z. B.:

Fumarsäure	Aepfelsäure
10 Proc.	1,0 Proc.
17 „	3,3 „
26 „	4,0 „
41 „	6,0 „

Aus den Versuchen wird geschlossen, dafs die Aepfelsäure nicht primär entsteht und dann in Fumarsäure übergeht, sondern dafs sie secundär sich aus Fumarsäure bildet.

R. Franz[3]) studirte die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure quantitativ. Als Agentien dienten Wasser, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Chlor, Brom, Jodwasserstoff und Schwefelsäure. Aus den Resultaten sei hervorgehoben, dafs die Umwandlung im Allgemeinen analog der der Maleïn- in Fumarsäure stattfindet. Der Autor nimmt katalytische Wirkungen an und verwirft die Wislicenus'sche Additionshypothese.

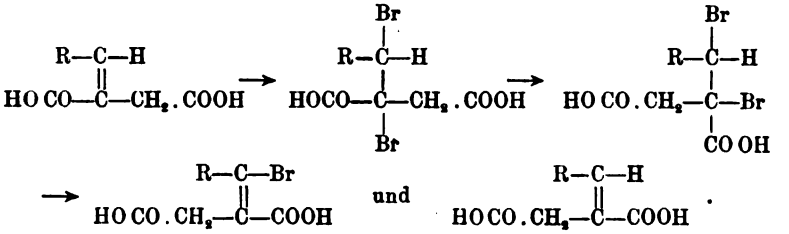
Eine neue Stütze für letztere bringt in Form eines indirecten Beweises H. Stobbe[4]). Dieser Beweis gründet sich auf die folgende durch die Beobachtungen an den Aticonsäuren illustrirte Ueberlegung:

Kann bei der Einwirkung von Brom auf die substituirten Aticonsäuren die nach der Hypothese von Wislicenus vorgesehene intermediäre Bildung des Bromwasserstoffs erfolgen, so tritt Umlagerung in eine isomere Säure ein:

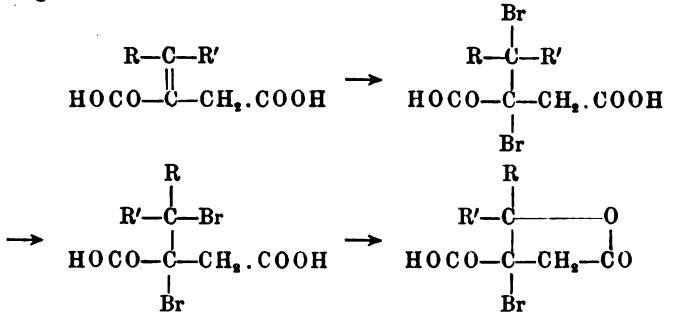
---

[1]) Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl., S. 78. — [2]) Ber. 27, 1365—1368. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 209—227. — [4]) Ann. Chem. 282, 311.

Digitized by Google



Ist dagegen die Bildung des Halogenwasserstoffs wegen Mangel an Wasserstoff am γ-Kohlenstoff nicht möglich, so erfolgt keine Umlagerung, sondern Anlagerung des Halogens und Lactonbildung:



Zu der von Faworsky aufgestellten Regel über die Stabilität ungesättigter isomerer Körper[1]), „nach welcher das Streben der Wasserstoffatome, Methylgruppen zu bilden, vorherrscht", bemerkt R. Fittig[2]), dafs diese Regel bei der Allylessigsäure:

$$CH_2 = CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow CH_3{-}CH = CH{-}CH_2{-}COOH$$

nicht zutrifft. Denn die Umlagerung im Sinne des Pfeiles tritt nicht ein. Auch die Allylmalonsäure lagert sich nicht um.

Die Frage der *Desmotropie* ist bisher nur wenig vom stereochemischen Standpunkte aus beleuchtet worden. Wir haben oben im allgemeinen Theile der geometrischen Isomerie die ausführlichen Betrachtungen L. Knorr's erwähnt und müssen hier noch anführen, dafs W. Vaubel[3]) in Bezug auf das Aceton:

$$CH_3.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3.C(OH):CH_2$$

darauf aufmerksam macht, wie man sich leicht vermittelst der *Modelle* davon unterrichten kann, dafs eine *kleine Bewegung* der Methylgruppen nach dem Carboxyl hin genügt, um die An-

[1]) Vgl. Handbuch der Stereochemie, S. 772. — [2]) Ann. Chem. 283, 63. — [3]) J. pr. Chem. 50, 363.

Digitized by Google

lagerung eines Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom zu bewirken.

Derselbe Autor[1]) leitete ferner aus seiner Benzolconfiguration Modelle ab für das *Auramin* und verwandte Körper, und discutirte hierbei speciell die Umlagerungsverhältnisse des *Tetramethyldiamidobenzhydrols*.

Aufserdem liegen zahlreiche *Einzelbeobachtungen* über Umlagerungsversuche vor, für welche die Literatur oben in dem Abschnitte über Specialfälle optischer und geometrischer Isomerie bei den einzelnen Verbindungen gegeben ist.

Wir verzeichnen hier die der letzteren Kategorie angehörigen Fälle, die leicht mit Hülfe der Summenformeln nachgeschlagen werden können:

$C_{32}H_{26}O$, Dypnopinacolin.
$C_5H_8O_2$, Angelicasäure.
$C_6H_{10}O_2$, Hydrosorbinsäure.
$C_{18}H_{34}O_2$, Isoölsäure.
$C_{22}H_{42}O_2$, Isoerucasäure.
$C_8H_8O_2$, Methylendihydrobenzoësäure.
$C_{13}H_{16}O_2$, Phenylhexahydrobenzoësäure.
$C_7H_8O_3$, Pentamethylendicarbonsäureanhydrid.
$C_{18}H_{14}O_3$, Allo-Zimmtsäureanhydrid.
$C_4H_4O_2$, Fumar-, Maleïnsäure.
$C_5H_6O_2$, Citra-, Mesaconsäure.
$C_7H_{10}O_4$, Pentamethylendicarbonsäure.
$C_8H_6O_6$, Butantetracarbonsäureanhydrid.
$C_{12}H_{12}O_8$, Maleïnsäureäthylenester.
$C_6H_4O_3Br_2$, Dibromtetramethylendicarbonsäureanhydrid.
$C_{20}H_{14}O_2S$, Dioxydinaphtylsulfid.
$C_{16}H_{18}N_2$, Aethylidenanilin.
$C_{13}H_{10}N_2$, Carbodiphenylimid.
$C_{20}H_{18}N_2$, Tetrahydrodiphenylchinolin.
C_7H_7ON, Benzaldoxime.
$C_9H_{11}ON$, Hydrindonoxim.
C_9H_9ON, Zimmtaldoxim.
$C_{20}H_{18}ON_2$, Benzoïnhydrazon.
$C_{23}H_{22}ON_2$, Benzoylbisäthylidenanilin.
$C_5H_9O_2N$, Isobutyrylameisensäureamid.
$C_{13}H_{17}O_2N$, Benzylamidocrotonsäureäthylester.
$C_{11}H_{11}O_2N$, Zimmtaldoximacetate.

[1]) J. pr. Chem. 50, 362—366.

Digitized by Google

$C_{11}H_{11}O_2N_3$, Benzolazocyanessigester und Homologe.
$C_{21}H_{15}O_4N$, Tribenzhydroxylamin.
$C_{11}H_{14}O_4N_2$, Diisonitrosomethylisoeugenol.
$C_{24}H_{19}O_4N_5$, Trianilidodinitrobenzol.
$C_{27}H_{25}O_4N_5$, Tritoluidodinitrobenzol.
$C_{10}H_{14}O_6N_2$, Methylpyrazolintricarbonsäuremethylester.
$C_{22}H_{24}O_6N_2$, Benzäthylsuccinhydroxylamin.
$C_{12}H_{16}O_8N_2$, Pyrazolintricarbonessigsäuremethylester.
$C_{12}H_9ON_2Cl$, Chlorbenzolazophenol.
$C_6H_6O_3SN_2K$, Kaliumbenzoldiazosulfonat.
HgS, Quecksilbersulfid.
HgJ_2, Quecksilberjodid.
$SrCO_3$, Strontiumcarbonat.
$CaSO_4$, Calciumsulfat.
$SrSO_4$, Strontiumsulfat.

3. Polymerisationen.

C. A. Bischoff[1]) führte aus, wie das Additionsbestreben von Körpern mit Doppelbindungen[2]) Veranlassung giebt zu Polymerisationen, dafs ferner häufig ein Einfluſs der Spannungsverhältnisse in ringförmigen Gebilden zu constatiren ist und dafs *Methyl*gruppen unter gewissen Umständen die Polymerisation verhindern können. Durch die Beispiele der Aldehyde, Hydrobenzoïnanhydride, Glycolide, sowie solche aus der Acrylsäurereihe werden die erwähnten Verhältnisse illustrirt.

4. Substitutionen.

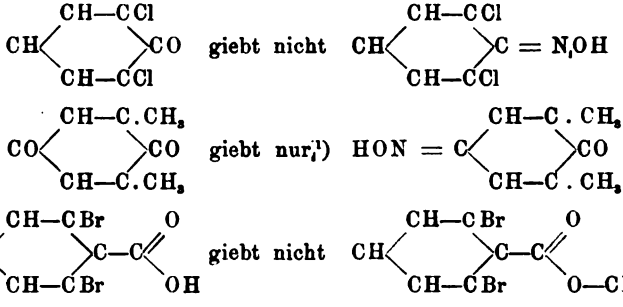
Obwohl eine specielle Ausdehnung der stereochemischen Vorstellungen auf die Substitutionsvorgänge bisher nicht vorlag, versuchte doch C. A. Bischoff[3]) einige Beziehungen aus dem reichlich vorhandenen experimentellen Material aufzustellen.

Dabei wurden die Ausführungen E. Kehrmann's erwähnt, welcher Autor die „Gröfse der Gruppen" in ihrem Einfluſs aufzuklären versuchte. Neuerdings hat Kehrmann[4]) den bei der Oximirung zu Tage getretenen Einfluſs der Orthosubstituenten

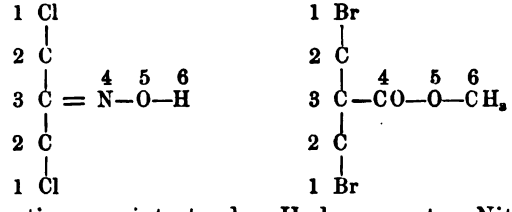
[1]) Handbuch der Stereochemie, S. 778—790. — [2]) Vgl. W. R. Orndorff und J. White, Amer. Chem. J. 16, 68. — [3]) Handbuch der Stereochemie, S. 783—892. — [4]) Ber. 27, 3344.

Digitized by Google

im Benzol in Beziehung gebracht zu dem „Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren“ von V. Meyer und J. J. Sudborough:



In beiden Fällen handelt es sich um das Ausbleiben der substitutionellen Veränderung in Folge des Einflusses der beiden Halogenatome. Uns will indefs diese Analogie deutlicher, als durch Kehrmann's Betrachtungsweise, klar zu werden scheinen, wenn man den in beiden Reactionen verhinderten *Kettenzuwachs* vergleicht:



Die Orientirung eintretender Hydrazonreste, Nitrogruppen, ist am angegebenen Orte[2]) besprochen. Dortselbst finden sich auch Bischoff's Erklärungsversuche der sogenannten Substitutionsregeln in Bezug auf die Bildung von Ortho-, Meta- und Paraderivaten, sowie die Schlufsfolgerungen, welche W. Vaubel aus seiner Benzolconfiguration gezogen hat. Neuerdings hat Vaubel[3]) seine Ideen weiter entwickelt und insbesondere auch experimentell das Verhalten gegen nascirendes Brom verfolgt. Hydrazobenzol, Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure, Phenylhydrazin, Acetylphenylhydrazin, Amidoazobenzol, Pyridin, Pyrrol, Piperidin und Pyrazol wurden theilweise unter Wiedergabe von Modellzeichnungen discutirt und dabei der Einflufs begünstigender und störender Gruppen besprochen. Es ergab sich u. A., dafs

[1]) Ber. 27, 1431. — [2]) Handbuch der Stereochemie, S. 784. — [3]) J. pr. Chem. 49, 540—545 und 50, 362—366.

Digitized by Google

der Einfluſs der Amidogruppe durch eine in einem zweiten Benzolkern vorhandene Sulfogruppe aufgehoben wird, indem ersterer dadurch die Möglichkeit genommen ist, diejenige Lage einzunehmen, welche die Bromaufnahme begünstigt. Bischoff[1]) hat ferner den Versuch unternommen, die Gesetzmäſsigkeiten, welche sich bei der *Halogenisirung offener Ketten* ergeben hatten, auf geometrische Gründe zurückzuführen, und zeigte u. A., daſs Halogenatome an Kohlenstoffatomen bei Zugrundelegung der Tetraëdervalenzwinkel ferner von einander bezw. dem Hydroxyl stehen, wenn sie sogenannte α-, als wenn sie β-Atome aufsuchen.

5. Additionen.

Bei Besprechung der einschlägigen Literatur weist C. A. Bischoff[2]) darauf hin, dass neben der *Atom*addition auch die *Molekular*addition in Betracht kommt. Für letztere haben inzwischen Trillat und Cambier[3]) interessante neue Beispiele geliefert. Die folgenden *Aether* geben nämlich *destillirbare* Hydrate: $C_nH_{2n+1}—O—CH_2—O—C_nH_{2n+1} + H_2O$:

Diäthyl:	Siedep. 74—75°	Diisobutyl:	Siedep. 96°
Dipropyl:	„ 90°	Diisoamyl:	„ 98°
Diisopropyl:	„ 79—80°	Dihexyl:	„ 174—175°

Auch das Diallylderivat giebt ein Hydrat. Hierfür wie für die Hydrate des Isopropylalkohols[4]) und des Trimethylcarbinols[5]), die gleichfalls destillirbar sind, muſs der geeignete Ausdruck von Molekularconfigurationen noch gesucht werden.

Die speciellen atomistischen Additionen, insbesondere die Wislicenus'sche Hypothese und die gegen dieselben gemachten Einwendungen sind im „Handbuch der Stereochemie" ausführlich besprochen, ferner sind dort die Fragen behandelt: 1. warum bleibt die Addition in manchen Fällen aus, wo sie der Structur der Verbindungen nach zu erwarten wäre; 2. nach welchen Principien vertheilen sich die Addenden auf verschiedene Structurorte, wenn die Anlagerung zweier verschiedenartiger Atome oder Gruppen erfolgt? Zu dem für die Beantwortung dieser Fragen herbeigezogenen älteren Literaturmaterial ist neuerdings noch eine Publication hinzugekommen, auf welche hier kurz eingegangen werden muſs.

[1]) Handbuch der Stereochemie, S. 785. — [2]) Daselbst, S. 793—802. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 753. — [4]) Linnemann, Ann. Chem. 136, 40; Erlenmeyer, Daselbst 126, 307. — [5]) Butlerow, Daselbst 162, 229.

Digitized by Google

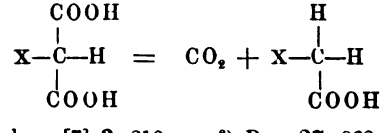
A. Desgrez[1]) äussert sich gelegentlich seiner Studien über die Hydratation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen folgendermafsen: Es ist interessant zu beobachten, dafs die Molekel eines Körpers verschieden chemisch beständig sein kann, je nach den Bedingungen, z. B. beständiger, wenn eine andere Molekel anwesend ist, welche sie isolirt und sie in irgend einer Art beschützt. Es würde gewifs verfrüht erscheinen, jetzt schon nach einer Erklärung dieses Resultates zu suchen. Immerhin, wenn man berücksichtigt, dafs ein Flüssigkeits*gemisch* bei hohen Temperaturen beständig ist, ist es erlaubt anzunehmen, dafs die fremden Molekeln, die in grofser Zahl vorhanden sind, die ganze Kohlenstoffkette beschützen und ihren Zerfall in einfache Molekeln verhindern, oder sich der Abtrennung von Wasserstoff widersetzen.

Schliefslich sei auf die Betrachtungen hingewiesen, welche E. Buchner und H. Witter[2]) anstellten über die Addition von Diazessigester an ungesättigte Säureester, wobei die verschiedene Ausbeute an krystallisirten Producten auf stereochemische Verhältnisse zurückgeführt wird. Bei diesen Processen können auch *isomere* Additionsproducte entstehen; so aus Aconit- und aus Citraconsäureester, nicht aber beim Itaconsäureester, und gerade bei diesem verläuft die Addition am leichtesten und liefert die beste Ausbeute an krystallisirtem Additionsproduct.

6. Abspaltungen.

In dem diesem Capitel entsprechenden Abschnitte des „Handbuches der Stereochemie“[3]) bespricht C. A. Bischoff die Abspaltung von **Wasser** bezw. die Existenzfähigkeit der Gruppe HO.C.OH und weist darauf hin, dafs analoge räumliche Verhältnisse, wie sie dort entwickelt sind, auch für den Austritt von Schwefelwasserstoff, Aether, Alkohol und Ammoniak in Betracht kommen.

Ferner wird die Abspaltung von **Kohlensäure** discutirt. Zu dem dabei behandelten Material sind neuerdings noch Beobachtungen von E. Hjelt[4]) über substituirte *Malonsäuren* gekommen, die sich in folgende Reihe ordnen lassen:



[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 210. — [2]) Ber. 27, 868. — [3]) S. 803—816. — [4]) Ber. 27, 1178.

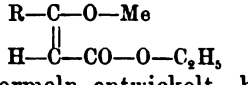
Digitized by Google

Von 0,5 g waren nach 20 Minuten bei 145° zersetzt:

X	Proc.
$CH_3>CH$ CH_3	37,4
CH_3	39,2
$CH_3.CH_3$	42,5
H	42,9
$CH_3.CH_2.CH_3$	44,9
$CH_2:CH.CH_3$	63,4
$C_6H_5.CH_3$	69,8

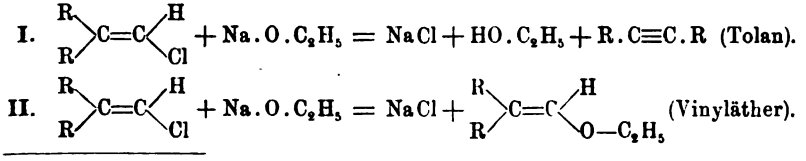
Der Einfluſs der Alkyle ist danach im Ganzen nicht sehr bedeutend. Der Autor glaubt, daſs hier die chemische *Natur* der Alkyle das die Reaction hauptsächlich bestimmende Moment sei, während Gröſse und Raumerfüllung der Alkyle nur eine untergeordnete Rolle spielten. Uns erscheint doch der Hinweis nöthig, daſs die die Abspaltung am meisten erhöhenden beiden letzten Radicale in Folge der Doppelbindung (Allyl) oder des Ringes (Benzyl) ein Ausweichen gegenüber den Collisionen am wenigsten zulassen dürften.

Die *Abspaltung* von **Halogenwasserstoff** ist räumlich an vielen Beispielen verfolgt worden. Zu dem im Handbuch der Stereochemie zusammengestellten Material ist noch nachzutragen, daſs die Arbeit von van der Riet[1]) nunmehr auch in den „Annalen der Chemie“[2]) erschienen ist. Ferner hat A. Bernhard[3]) für die Einwirkung von Acylhaloiden auf die Metallverbindungen der Körper



eine Reihe von Raumformeln entwickelt, bei welchen auch die Abspaltung von *Salzsäure* eine Rolle spielt.

P. Fritsch[4]) untersuchte die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Diphenylmonochloräthylen und dessen Kernsubstitute. Es spielen sich zwei Processe ab:



[1]) Handb. der Stereochemie, S. 812. — [2]) 280, 224. — [3]) Ann. Chem. 282, 189. — [4]) Daselbst 279, 322.

Digitized by Google

$R = C_6H_5$ reagirt hauptsächlich nach II., $R = CH_3.C_6H_4$; $CH_3.O.C_6H_4$; $C_2H_5.O.C_6H_4$ dagegen hauptsächlich nach I. Im Zusammenhang mit anderweitigen Erfahrungen glaubt der Verfasser in den letzten Gebilden gewisse „condensationsfördernde Gruppen" annehmen zu müssen. Vom stereochemischen Standpunkt aus gehört diese Reaction in die Abspaltungskategorie, und die Methyl-, Methoxyl- und Aethoxylgruppe würden in diesem Sinne die *Abspaltung* von Chlorwasserstoff begünstigen, während das nicht substituirte Phenyl die *normale Substitution* des Halogens durch Aethoxyl zuläfst.

Schliefslich ist noch des Zerfalles der **Oxime** zu gedenken, der besonders durch eine Arbeit von A. Hantzsch[1]) aufgeklärt ist. Für die Abspaltung von *Essigsäure*:

$$\begin{matrix} X{-}C{-}H \\ \| \\ N{-}O{-}CO{-}CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} X{-}C \\ \| \\ N \end{matrix} + HO{-}CO{-}CH_3$$

ergab sich folgende Geschwindigkeitsscala:

X =	m-$NO_2.C_6H_4$;	p-Cl.C_6H_4;	C_4H_3S;	p-$CH_2.O.C_6H_4$
C =	0,000 128	0,000 371	0,000 408	0,000 410
X =	$CH_2{:}O_2{:}C_6H_3$;	p-$CH_3.C_6H_4$;	C_6H_5;	p-$C_2H_5.O.C_6H_4$
C =	0,000 474	0,000 475	0,000 552	0,000 564
X =	p-Br.C_6H_4;	p-J.C_6H_4;	p-CN.C_6H_4;	p-$NO_2.C_6H_4$
C =	0,000 619	0,000 696	0,000 8 [?]	0,000 8

Besonders auffallend ist der Einfluſs der *Nitro*gruppe: Die Metaverbindung ist am beständigsten, die *Para*verbindung zerfällt am leichtesten *von allen* untersuchten Körpern.

7. Grenze allgemeiner Reactionen.

Unter dieser Ueberschrift findet sich in dem „Handbuch der Stereochemie[2])" ein groſses Experimentalmaterial verarbeitet, an welchem gezeigt wird, wie der räumliche Einfluſs gewisser *Substituenten* den qualitativen und quantitativen Verlauf von Umsetzungen gegenüber den für die *Mutter*substanz typischen verändert. Da die hauptsächlich auf die Präcisirung des von Bischoff geschaffenen „*Collisions*begriffs" hinauslaufenden Deductionen einen Auszug nicht gestatten, muſs auf das Original verwiesen werden. Seitdem ist eine gröſsere Arbeit von C. A. Bi-

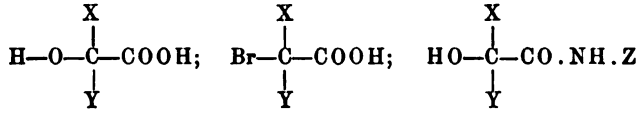
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 509. — [2]) S. 817—832.

Digitized by Google

schoff und P. Walden[1]) erschienen über *Derivate* der *ein-* und *zweibasischen Oxysäuren*, in welcher der Einfluſs der Reste:

$X = H,\ CH_3,\ C_3H_5,\ C_6H_5,\ CH_2CONHZ,\ CH(OH),\ CONHZ;$
$Y = H,\ CH_3,\ CH(OH).CONHZ;$
$Z = C_6H_5,\ o\text{-}CH_3.C_6H_4,\ p\text{-}CH_3.C_6H_4,\ \alpha\text{-}C_{10}H_7,\ \beta\text{-}C_{10}H_7$

in den Gebilden:



gegenüber den folgenden Reactionen studirt ist: I. Erhitzen der α-Oxysäuren; II. Einwirkung wasserentziehender Mittel; III. Erhitzen der Natriumsalze von α-halogenisirten Fettsäuren; IV. Einwirkung von aromatischen Basen auf die α-Oxysäuren bezw. ihre Lactide; V. Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzoyl- und Phosphorchlorid auf die substituirten Oxysäureamide.

Ueberall, wo Abweichungen vom *normalen* Verlauf der Reactionen auftraten (vgl. daselbst z. B. S. 167), konnten unter Zuhülfenahme der üblichen Tetraëdermodelle in der That *Collisionen* nachgewiesen werden. Diese „Collisionen der Schwingungsbahnen“ lassen die betreffenden Gebilde als „dynamisch unbegünstigte“ erscheinen, so daſs die Erzeugung der entsprechenden Verbindungen auf Widerstände stöſst, welche die *Structur*formeln *nicht*, die *Configurationssymbole* aber deutlich erkennen lassen.

[1]) Ann. Chem. 279, 45—188.

Digitized by Google

Digitized by Google

JAHRESBERICHT

FÜR

STEREOCHEMIE.

1895.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeine Stereochemie.

R. Meldola betont in seinem vor der chemischen Section der „British Association“ zu Ipswich 1895 gehaltenen Vortrag[1]), dafs die Lehren Le Bel's und van't Hoff's unzweifelhaft den gröfsten Fortschritt in der Structurchemie seit der Erkenntnifs von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs bedeuten, dafs die Structurchemie in ihrem gegenwärtigen Zustande uns keine Fähigkeit giebt, vorauszusehen, dafs sie zwar die *Möglichkeit* von Atomgruppirungen andeutet, aber uns nicht a priori sagt, welche von diesen Gruppirungen *beständig*, welche *unbeständig* sein werden. Meldola endigt den betreffenden Abschnitt seiner Darlegungen, indem er die Hoffnung ausspricht, dafs der *nächste* grofse Fortschritt in der bezeichneten Richtung gerade von der *stereochemischen Erweiterung* der *Hypothese* kommen wird:

„Die geometrische Wiedergabe der Valenz wird uns eine tiefere Einsicht in die Bedingungen verschaffen, welche die Beständigkeit der Atomconfigurationen bestimmen. Die Speculationen von A. v. Baeyer, J. Wislicenus, V. Meyer, A. Wunderlich, C. A. Bischoff u. A. haben sicher die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein Gebiet gelenkt, von welchem eventuell ein neues Licht dämmern wird.“

Die für die Entwickelung der Vorstellungen von den *Bewegungen* der Bestandtheile chemischer Körper im *Raume* wichtigen Erörterungen sind im letzten Jahre erweitert worden durch:

O. E. Meyer, welcher in seinem Buche: „Die kinetische Theorie der Gase“ [2]) zweierlei Arten von *Wärme*bewegungen unterscheidet:

Atombewegung und *Molekularbewegung*. Letztere repräsentirt die fortschreitende Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes

[1]) Chem. News 72, 143. — [2]) II. Aufl., Breslau, Maruschka u. Berendt; vergl. Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 54.

Digitized by Google

der die Molekel bildenden Atome, erstere umfafst die Bewegungen, welche die einzelnen Atome, jedes für sich, ausführen können, ohne den Zusammenhang der Molekel zu zerreifsen. Danach gehören zu den Atombewegungen nicht allein die im Inneren der Molekel vor sich gehenden Schwingungen, sondern auch die Drehung der Atome um den Schwerpunkt der Molekel.

Kräfte, welche den Zusammenhang der Molekel lockern, entstehen aus der Bewegung der Atome, theils durch Zusammenstofs der *vibrirenden*, theils aus der Centrifugalkraft der *rotirenden*.

Das Maxwell'sche Gesetz bezieht sich nur auf die *molekulare* Bewegung, an welcher alle Bestandtheile der Molekel in gleicher Weise theilnehmen (l. c., S. 50 und 45): Die möglichen Werthe, welche die Componenten der molekularen Geschwindigkeiten annehmen können, sind auf die vorhandene Zahl von Molekeln nach derselben Regel vertheilt, nach welcher die Methode der kleinsten Quadrate die möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten Beobachtungen zu vertheilen vorschreibt. Für die neben den molekularen stattfindenden Atombewegungen kann das Gesetz nur mit einer gewissen Beschränkung gelten, weil zwischen der *freien* Bewegung der Molekeln und der durch die Affinität *beschränkten* Beweglichkeit der Atome ein Unterschied besteht.

Der Raum, welchen eine Molekel in dem Sinne ausfüllt (S. 102), dafs keine andere Molekel in denselben eindringen kann, ist möglicher Weise durch die *eigene* räumliche Ausdehnung der Molekel bestimmt; man kann aber auch an das Volumen der um die Atome condensirten *Aetherhüllen* denken oder sich der von Clausius, Maxwell u. A. angenommenen Vorstellung anschliefsen, nach welcher die von Molekel zu Molekel wirkenden Kräfte zwei zusammenstofsende Molekeln schon *vor* dem Momente einer wirklichen Berührung wieder aus einander treiben. Dabei mufs man an die Summe gröfserer Räume denken, welche die Molekeln umhüllen. Hierfür, da wir uns diese Hüllen kugelförmig vorstellen dürfen, erscheint der Ausdruck: *Molekularsphäre* berechtigt oder die Bezeichnung, welche Clausius für eine Kugel von ähnlicher Bedeutung gebraucht hat: *Wirkungssphäre*.

Was die *Energie*verhältnisse der Atome und der Molekeln betrifft, ist zunächst folgender Satz (S. 177) hervorzuheben: Bei einer Erhöhung der Temperatur wächst im *festen* Zustande die Energie jedes *Atoms* um den gleichen Betrag, im Gaszustande dagegen nimmt die kinetische Energie jeder *Molekel* um gleich viel zu. Die aus dem Wärmeinhalt berechnete Gesammtenergie

Digitized by Google

kann gröfser sein als die Energie der Molekularbewegung, da die Molekeln aus für sich beweglichen Atomen bestehen und diese neben der geradlinig fortschreitenden Bewegung der hin und her fahrenden Molekeln noch andere *innere* Bewegungen ausführen. Um das Verhalten *einatomiger* Molekeln (z. B. Hg) zu verstehen, dürfen wir uns die Atome (S. 121) nicht als kleine, jedoch räumlich ausgedehnte Körperchen, etwa als *Kugeln* vorstellen, sondern nur als verschwindend kleine Massenpunkte, oder wir müssen uns besondere Vorstellungen von ihrer Natur machen.

Die durch die Affinität verursachte Beschränkung der Atombewegung hat zur Folge, dafs die Energie der Atome (S. 130) nicht, wie die der Molekeln, blofs in *kinetischer* Energie besteht, sondern auch in der *potentiellen* Energie der Affinität. Hieraus folgt u. a., dafs ein Atom nicht so, wie eine Molekel, jeden beliebigen Werth der Geschwindigkeit erreichen kann. Eine grofse, über eine gewisse Grenze hinausgehende Geschwindigkeit würde das Atom aus dem Verbande der übrigen herauszureifsen im Stande sein. Die mittlere Energie eines Atomes mufs *kleiner* sein, als die durchschnittliche Energie der geradlinigen Bewegung der Molekeln. Es ist nämlich nicht zulässig, dafs die dreifache Freiheit der Beweglichkeit eines Massenpunktes (S. 139) in der Art auf ein aus einer Schaar von Theilchen bestehendes materielles System übertragen wird, dafs man sagt, dieses besitzt so viele Freiheitsgrade oder so viele Arten von Beweglichkeit, wie die Anzahl der Variabeln beträgt, welche zur vollständigen Bestimmung seines Bewegungszustandes gegeben sein müssen, wonach einer aus Atomen bestehenden Gasmolekel eine gröfsere, von der *Zahl* der Atome abhängende Zahl von Beweglichkeiten zukäme. Da der Grad der Beweglichkeit der Atome im Allgemeinen nicht bekannt ist, so können nur Hypothesen der Beantwortung der Frage näher treten, in welcher Weise die *Anzahl* der vorhandenen *Freiheitsgrade* von der *Atomzahl* abhängt. Es sei hier auf die Boltzmann'sche Hypothese hingewiesen, gegen welche sich gewichtige Einwände (vergl. O. E. Meyer, l. c., S. 141 und 144) erhoben haben. Die Verbindungen der Atome, durch welche sie in der Molekel zusammengehalten werden, bedingen weder vollkommene Freiheit, noch vollständige Festigkeit. Es dürfen daher die *Beweglichkeiten* nicht *einfach gezählt*, die *Freiheitsgrade* nicht als *gleichwerthig* in die Rechnung eingeführt werden, sondern mit *verschiedenem Gewichte*. Ein Atom in einer Molekel hat nicht denselben Grad von Freiheit seiner Bewegungen, wie der Schwerpunkt der Molekel. Eine beschränkte Freiheit darf nicht als

Digitized by Google

volle unbeschränkte Freiheit gezählt werden. Hieraus resultirt ein wichtiges Bedenken gegen die Theorie, welche für Rotationskörper und ebenso für zweiatomige Molekeln *mehr* als *fünf* Arten freier Beweglichkeit, für Gase mit drei oder mehr Atomen diese Beweglichkeitszahl noch gröfser annimmt. Die Structur der letzteren Molekeln kann nicht mehr unter dem Bilde eines Rotationskörpers gedacht werden. Für die Bestimmung der Lage eines solchen Gebildes (Dreieck oder Tetraëder) kommen aufser dem Orte des Schwerpunktes und der Richtung einer Axe *noch mehr* zur Bestimmung nöthige Elemente hinzu. Die Uebereinstimmung mit der *Beobachtung* (Erwärmung von Gasen bei constantem Volum) wird um so gröfser, je gröfser die *Anzahl* der vorhandenen Freiheitsgrade ist. Die Gültigkeit der Boltzmann'schen Hypothese, nach welcher die *Energie* auf die verschiedenen Freiheitsgrade gleichmäfsig vertheilt sein soll, ist von vielen Forschern verneint oder wenigstens angezweifelt worden[1]).

F. P. Möller: „Cod-Liver oil and chemistry". London, P. Möller 1895. Quart 111 Seiten über Leberthran, 446 Seiten über organische Chemie, 30 Seiten Stereochemie, 8 Seiten über Valenzen mit im Ganzen 1690 Figuren. Der uns interessirende Theil bringt eine Serie leicht verständlicher Modellabbildungen mit Zugrundelegung des Tetraëders und beschäftigt sich am ausführlichsten mit der „Screw-Theory" der *activen* Verbindungen, welche im II. Abschnitte dieses Berichtes zu erwähnen ist.

E. G. Monod: „Stéréochimie. Exposé des théories de Le Bel et van't Hoff complétées par les travaux de M. M. Fischer, Baeyer, Guye et Friedel, a vu une préface de M. C. Friedel." Paris, Gauthier-Villars et fils, 1895. — Trotz des umfassenden Titels: Stereochemie, handelt es sich in dem Buche nur um die Ableitung der verschiedenen Isomeriefälle bei einfacher Kohlenstoffbindung (bis 12 Atome), bei Doppelbindung und bei Ringkörpern, endlich um die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens im Sinne der Guye'schen Deductionen. — Es ist kein Grund ersichtlich, warum fast nur die Arbeiten der im Titel aufgeführten Gelehrten berücksichtigt sind. Ein Lapsus ist dem Autor bei Besprechung des Schemas

```
           X
           .
CH2—CH2—C.Y
|          .
CH2—CH2—CH2
```

(S. 94) untergelaufen, da er *hierfür* cis- und trans-Isomerie annimmt. Diese Annahme ist mit der Vorstellung, dafs alle Kohlenstoffatome des

[1]) Nature 32, 533 (1. Aug. 1885).

Digitized by Google

Hexamethylens in *einer* Ebene liegen, unvereinbar. Nur falls man das Hexamethylen selbst unter Ausgleich der Spannungen sich in zwei Modificationen [1]) vorstellt, wäre eine solche Isomerie denkbar.

R. Thomas-Mamert: „Sur l'application de la stéréochimie aux réactions internes entre les radicaux éloignées d'une même molécule." Paris, G. Carré, 1895. 64 Seiten. — Die Publication gehört zu der Serie von „Conférences de chimie faites au laboratoire de M. Friedel", IV. Band, 1893 bis 1894, und giebt in klarer Weise die Anwendung der von Baeyer, Naumann, Wislicenus, Bischoff und Sachse aufgestellten Theorien auf eine grofse Zahl von Beispielen, die systematisch übersichtlich angeordnet sind. Berücksichtigt sind für die „internen Reactionen" die *Zahl* der Kettenglieder, die Zahl und Lage der Doppelbindungen, endlich der Einfluſs der *begünstigten* Lagen im Sinne der Wislicenus'schen Auffassung. Hieraus ergiebt sich folgende Anordnung des Stoffes:

I. C: Kohlensäure, Chloral [2]). Austritt von *Wasser*.

II. C–C: 1,633 Crotonsäure, Dichloräthan, Acetylenmilchsäure, Phenylbrompropionsäure, Milchsäure, Aepfelsäure. Austritt von Wasser oder Halogenwasserstoff.
Anhang: dynamische Isomerie — Dibrompropionsäure, Diphenylpropionsäure.

III. C=C: 1,4 Chlorcrotonsäure, β-Dichlorbuttersäure, Dichlorbernsteinsäure.

IV. C–C–C: 1,661 Dichlorhydrine, Jodchlorhydrine, Phenylbrompropionsäure.

V. C=C–C: 1,72 β-Chlorcroton-, β-Bromcroton-, Brommethacrylsäure.

VI. C–C–C–C: 1,089 γ-Oxyfettsäuren, γ-Chlorfettsäuren, Phenyl-γ-oxybuttersäure, Alkylbernsteinsäuren, Monochlorbutan, 1,4-Dibrompentan, Dithiobernsteinsäure, γ-Aminobuttersäure, Diaminomethylbutan.

VII. C–C=C–C: 1,4 Terelactonsäure, Maleïnfumarsäure, Alkylmaleïnsäure, Dibrommaleïnsäure.

VIII. C=C–C–C: 1,4 Acetylpropanol, Lävulinsäure und Dimethyllävulinsäure.

IX. C=C–C=C: 1,633 γ-Diketone, Diacetsuccinsäure, Furan-, Thiophen-, Pyrrolbildung.

---

[1]) Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 109. — [2]) Daselbst, S. 114.

Digitized by Google

Aus der Beständigkeitsreihe: Thiophen > Pyrrol < Furan, könnte man schliefsen, der Schwefel sei das voluminöseste Atom, dann käme die Imidgruppe und der Sauerstoff wäre das kleinste Atom (Thomas-Mamert, S. 42).

X. C–C–C–C–C: 0,111 — δ-Oxysäuren, Alkylglutarsäuren, δ-Aminofettsäuren, 1,5-Diaminopentan, 1-Chlorpentan, 1,5-Dibrompentan.

XI. C=C–C–C–C: 0,575 — Acetylbutylalkohol, γ-Acetylbuttersäure, 5-Diacetylbutan, Diacetyladipinsäure, Methyldiacetyladipinsäure.

XII. C–C=C–C–C: 0,56 — Glutaconsäure, Methylglutaconsäure.

XIII. C=C–C=C–C: 1,0 — Cumalinbildung.

XIV. C=C–C–C=C: 1,0 — Pyronbildung, Xanthochelidonsäure, Diacetylaceton.

XV. C–C–C–C–C–C: Adipinsäure.

XVI. C=C–C–C–C–C: Diacetylpentan.

XVII. C–C=C–C–C: Dihydromuconsäure $\Delta^{\alpha\text{-}\beta}$.

XVIII. C–C–C=C–C–C: Dihydromuconsäure $\Delta^{\beta\text{-}\gamma}$; Condensation der α-Diketone (Diacetyl).

XIX. C–C=C–C=C–C: Muconsäure.

XX. C=C–C=C–C=C: Phenylisocrotonsäure.

XXI. C–C–C–C–C–C–C: Korksäure, Anderlini[1]); 2,8-Diketon, St. Kipping u. Perkin[2]).

XXII. C–C–C–C–C–C–C–C: Azelainsäure, Anderlini[1]).

XXIII. C–C–C–C–C–C–C–C–C–C: Sebacinsäure, Auger[3]); Anderlini[1]).

Die den Ketten II bis XIV untergeschriebenen Zahlen bedeuten die *Minimal*distanz der Ecken der Endtetraëder, unter Zugrundelegung der Tetraëder*kante* als Einheit. — Aufser den meist unter Austritt von Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Halogenwasserstoff, Alkalihaloid stattfindenden Reactionen der obigen Schemata sind noch besprochen die Addition von Wasserstoff an Ketone (Pinaconbildung), die Reaction von Claisen und W. Wislicenus (Einwirkung von Natrium [oder -alkoholat] auf Ester), die *Destillation* von *Kalk*salzen *zwei*basischer *Fettsäuren*.

Die Frage der „Bewegung innerhalb der Molekel" wird von J. U. Nef[4]) gelegentlich der Kritik von L. Knorr's Ansichten

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 393. — [2]) Chem. Soc. J. 59, 215. — [3]) Ann. chim. phys. [6], 22, 363. — [4]) Ann. Chem. 287, 353 ff.

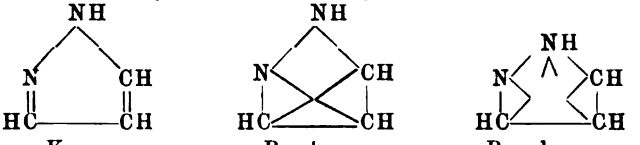
Digitized by Google

über *Tautomerie*[1]) gestreift. Für dieselbe Frage sind ferner von Bedeutung die drei folgenden Abhandlungen:

G. Wendt: Ueber den Begriff Atomvolumen als *Schwingungs*bezirk des Atoms[2]).

G. Bredig[3]): „Ueber den Einfluſs der Centrifugalkraft auf chemische Spannung.“ Hierbei handelt es sich um *räumliche* Verschiebung der Concentrationen der Bestandtheile.

Macdonald[4]) vertritt in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft der Edinburger Universität die Ansicht, daſs jede der drei für das *Pyrazol* vorgeschlagenen Formeln



Knorr Buchner Bamberger

unmöglich sei. Die correcte Formel sei jene, nach welcher das in obigen Schematen dem Stickstoff attachirte Wasserstoffatom sich von Atom zu Atom im Ring *bewegt.*

Abhandlungen *krystallographischen* Inhaltes kommen folgende in Betracht:

M. Brillouin. Tensions superficielles et formes crystallines. Domaine d'action moléculaire[5]).

E. von Fedorow. Theorie der Krystallstructur. Einleitung. Regelmäſsige Punktsysteme[6]).

A. Fock. Zur Bestimmung der Gröſse des Krystallmoleküls[7]). — Weist darauf hin, wie man aus der Löslichkeit von Mischkrystallen einen Schluſs auf die Molekulargröſse der benutzten Salze im krystallisirten Zustande ziehen kann (vergl. W. Muthmann[8]), O. Kuntze und M. Herz[9]).

F. W. Küster. Ueber das Wesen isomorpher Mischungen[10]).

A. Rauber. Die Regeneration der Krystalle. — Eine morphologische Studie[11]). — Der Autor begann Studien an Alaunkrystallen und findet in Bezug auf die Regeneration der Krystalle aus *Kugeln* einen Parallelismus mit dem inneren Wesen der *organisirten* Fortpflanzungskörper.

T. W. Retgers[12]). Ueber chemische Verbindungen iso-

[1]) Ann. Chem. 279, 186—216. — [2]) Chem. Centralbl. 1895, S. 339. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 459—472. — [4]) Chem. News 72, 304—305. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 6, 540—574. — [6]) Zeitschr. Kryst. 24, 209—252. — [7]) Ber. 28, 2734—2741. — [8]) Zeitschr. Kryst. 23, 368. — [9]) Dissertationen, Berlin 1895. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 524—528. — [11]) Leipzig, E. Besold (A. Georgi) 1895. — [12]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 577—658.

Digitized by Google

morpher Körper; die Bedeutung der Aetzmethode für das Studium des Isomorphismus; das Gesetz von Buys-Ballot.

F. Rinne. Die Krystallformen chemisch einfacher Körper[1]).

C. Tanret[2]). „Sur l'état amorphe des corps fondus." — Pentacetyläther der Glucose und Hexaacetyläther der activen Inosite haben die auch an anderen Körpern beobachtete Eigenschaft, nach dem Schmelzen nicht wieder im ursprünglichen krystallinischen Zustande zu erstarren, sondern im amorphen Zustande fest zu werden. Der Uebergang aus diesem in den krystallinischen vollzieht sich unter verschiedenen Bedingungen stets unter Freiwerden von Wärme. — Tanret glaubt, dafs das Molekulargewicht beider Modificationen des γ-Glucosepentacetins dasselbe ist. Man hätte daher nur entweder *Molekular*isomerie oder *dynamische* Isomerie[3]).

P. Gaubert. Ueber die Erzeugung secundärer Flächen bei der Krystallzüchtung[4]).

A. E. Tutton[5]). Ueber den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende Untersuchung der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium ergab, dafs die gesammten krystallographischen Eigenschaften dieser streng isomorphen Salze Functionen des Metallatomgewichtes sind.

Protomorphie nennt A. Villiers[6]) den Zustand, in welchem gewisse Verbindungen, z. B. Metallsulfüre, *zuerst* erscheinen, wenn sie sich bilden, ein Zustand, der sich oft von dem unterscheidet, in welchem wir die Verbindungen definitiv (unter Wärmeerscheinungen) in die Hände bekommen. Ob es sich hierbei um Hydratverbindungen handelt oder um Polymorphie bezw. *Isomerie*, läfst sich zur Zeit nicht definitiv entscheiden. Die Beobachtungen beziehen sich auf die Sulfüre von Kobalt, Nickel, Mangan und Zink[7]).

Andere *physikalische* Eigenschaften sind mehr als die Krystallisationserscheinungen in Beziehung gebracht worden zur Anordnung der Atome in der Molekel. So stellt A. Michael[8]) die folgende Regel auf: Die maleïnoïden Modificationen von ungesättigten Verbindungen sind leichter löslich, niedriger schmelzend

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 529—545. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 444. — [3]) Vergl. C. Tanret, daselbst, S. 728 und H. Trey, Zeitschr. physik. Chem. 18, 218. — [4]) Bull. soc. franç. Minéral. 18, 141—143. — [5]) Zeitschr. Kryst. 24, 1—77. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 13, 171. — [7]) Vergl. daselbst, S. 317, 321. — [8]) J. pr. Chem. 52, 345.

Digitized by Google

und leichter flüchtig als die entsprechenden fumaroïden Modificationen.

K. Auwers[1]) ist der Ansicht, daſs die *Flüchtigkeit* verschiedener Säuren zusammenhänge mit der Leichtigkeit der Anhydridbildung und weiter mit der Zahl und *Anordnung* der Alkylgruppen in der Molekel. Tetramethylbernsteinsäure: sehr leicht anhydrisirbar, geht leicht aus rein wässeriger Lösung mit Wasserdampf über. Trimethyl: leicht anhydrisirbar, langsam aus wässeriger, rasch aus 50- bis 60 proc. Schwefelsäurelösung überdestillirbar. as.-Dimethylbernsteinsäure: weniger leicht anhydrisirbar, aus wässeriger oder 51 proc. Schwefelsäurelösung nur spurenweise, leicht aus 75 proc. Schwefelsäure übertreibbar. Paradimethylbernsteinsäure noch weniger anhydrisirbar, geht aus 70- bis 80 proc. Schwefelsäure nur spurenweise, bei 150° aber mit *überhitztem* Wasserdampf schon in 60 proc. Schwefelsäure über.

Die *Refractions*erscheinung ist in folgenden Arbeiten berührt:

R. Nasini und G. Carrara[2]). Ueber das Brechungsvermögen des Sauerstoffs, des Schwefels und des Stickstoffs in den heterocyklischen Ringen.

J. W. Brühl[3]). Spectrochemie des Stickstoffs. Oxime und ihre Sauerstoffäther. Ohne Besprechung der Configurationen.

Die mit der *elektrolytischen* Dissociation zusammenhängenden *Löslichkeits*erscheinungen sind bisher nur wenig zur Stereochemie in Beziehung gebracht worden.

W. Vaubel. Der Benzolkern IV[4]). — Die Besprechung der *Wasserlöslichkeit* einiger Disubstitutionsproducte des *Benzols* giebt dem Autor Veranlassung, einen Vergleich mit der Fumarsäure, Maleïnsäure und Acetylendicarbonsäure anzustellen. Nach den Modellen entspricht die erstere Säure den Parasubstituten: Bei beiden ist die „lösende Kraft“ der Carboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems thätig. Da nun sicherlich die beiden Gruppen gleiche Bewegungen ausführen, so wird, da jene sich in ihrer Wirkung beschränken oder fast vollständig aufheben, der Gesammteffect, d. h. die Löslichkeit, gleich Null sein. Die Metaderivate werden mit der Maleïnsäure verglichen. Die geringere Löslichkeit der Isophtalsäure soll durch den Raummangel verursacht sein, den die beiden Carboxylgruppen gegenseitig hervorrufen. Dieser behindert die Bewegungen und deshalb ist die Löslichkeit geringer. Die Orthoderivate lassen sich mit der Acetylendicarbonsäure vergleichen: Alles auf die Benzol-

[1]) Ann. Chem. 285, 218. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 539—544. — [3]) Daselbst 16, 521 und Ber. 28, 2403 ff. — [4]) J. pr. Chem. 51, 444—447.

Digitized by Google

configuration von Marsh-Vaubel[1]) bezogen. Dafs die Orthotoluidinsulfosäure die gröfste Löslichkeit gegenüber ihren Isomeren zeigt, findet Vaubel gleichfalls im Einklang mit seiner Benzolconfiguration.

Derselbe[2]). Ueber die Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsproducte des Benzols. — Die Arbeit liefert einen Vergleich zwischen den specifischen Gewichten der wässerigen Lösungen von Phenolen und den ihnen entsprechenden Aminen, aus welchem der Verfasser schliefst, dafs die Amidogruppe des Anilins einen gröfseren Raum beansprucht, als das Hydroxyl des Phenols.

J. Traube führt in einer Abhandlung: „Das atomare und molekulare Lösungsvolumen“[3]) für die Erklärung der (S. 33) blauen und rothen Modification des Kobalts durch Annahme eines verschiedenen Volumens des Kobaltatoms die Namen: Polysterismus oder Vielräumlichkeit der Elemente ein (Distericum, Tristericum). Mit Hülfe des Polysterismus will der Autor sodann (S. 71) die wechselnde Valenz erklären und verlangt, dafs mit diesem Factor des *Polysterismus* auch bei der *Entscheidung* von *Isomerie*fragen gerechnet werde.

Derselbe. Molekularvolumetrische Methode des Molekulargewichts und Constitutionsbestimmung. II[4]). — Der Autor glaubt, dafs man danach wird entscheiden können, in welchem Fall ein *Fünf*ring oder ein *Sechs*ring vorliegt.

Derselbe[5]) nennt die Constante $V - \Sigma n C$ *„molekulares Covolumen“*. Den Satz von Avogadro erweitert er dahin: Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur sind die Räume, in welchen die Molekeln sich bewegen, gleich grofs, oder: Die Schwingungsräume der Molekeln oder die molekularen Covolumina sind bei Gasen und Flüssigkeiten gleich grofs.

II. Optische Isomerie.

Allgemeines.

E. G. Monod[6]). Stéréochimie. — Der 4. Abschnitt[7]) der oben schon besprochenen Monographie behandelt die Aenderungen der

[1]) Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 649 und Fig. 236. — [2]) J. pr. Chem. 52, 72—75. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 12—80. — [4]) Ber. 28, 2924—2928. — [5]) Daselbst, S. 3293. — [6]) Paris, Gauthier-Villars et fils, 1895. — [7]) S. 147—162.

Digitized by Google

molekularen Rotation in Bezug auf Gröfse und Zeichen, sowie das Asymmetrieprodct im Sinne Ph. Guye's, exemplificirt durch Amyl- und Weinsäurederivate. Zum Schlufs wird folgende Bemerkung gemacht: Man nimmt an, dafs die Atome rotirende oder vibrirende Bewegungen um einen fixen Punkt ausführen, welcher nicht mit dem Atom selbst verwechselt werden darf. Die Beziehungen der Atome unter einander werden beim Erwärmen durch Ausdehnung der Amplituden der Vibrationsbewegungen verändert, woraus sich die Veränderung bezw. Inactivirung beim Erwärmen vieler optisch activer Körper erklären soll.

A. Colson[1]) erinnert daran, dafs er in verschiedenen Abhandlungen über Stereochemie von organischen Verbindungen die Unrichtigkeit der Guye'schen Formel nachgewiesen hat.

Die von F. P. Möller in seinem Buch: Codliver oil and Chemistry[2]) S. 462—472 entwickelte „Screw-Theory" geht von der Thatsache aus, dafs bis jetzt kein in Lösung oder in flüssigem Zustande optisch activer Körper bekannt ist, der weniger als *drei* Kohlenstoffatome enthält, und dafs das die Activität bedingende asymmetrische Kohlenstoffatom *nie am Ende der Kette* steht. Wie sich der Autor dann die Oscillationsverhältnisse des mittelständigen Kohlenstoffs denkt, kann ohne Wiedergabe der zahlreichen Abbildungen hier nicht erörtert werden.

A. Ladenburg[3]) zeigt am Beispiel der Diacipiperazine[4]), $Ph—N<\begin{matrix}CO—CHR\\CHR—CO\end{matrix}>N—Ph$, dafs, abgesehen von der cis-trans-Isomerie, jedes der beiden Isomeren keine Symmetrieebene besitzt, aber gleichwohl mit seinem Spiegelbild identisch ist. Sind die R gleich, so dürften nur *drei* isomere Formen, von denen zwei activ sind, aufgefunden werden. — Ohne die Zeichnungen des Originals ist der Einfluſs der Pseudosymmetrieebene nicht verständlich zu machen.

P. Groth[5]) bemerkt hierzu, dafs nur solche Körper enantiomorph sind, welche weder eine Ebene der einfachen, noch der zusammengesetzten Symmetrie besitzen. Ein Körper besitzt eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie, wenn er durch Spiegelung nach derselben und gleichzeitige Drehung um 180° um die Normale zur Ebene mit sich selbst zur Deckung gelangt. Eine solche zusammengesetzte Symmetrie besitzen die Diacipiperazine. Der Ausdruck „Pseudosymmetrie" ist überflüssig und schon für eine ganz andere Erscheinung im Gebrauch.

[1]) Compt. rend. 120, 1416—1417. — [2]) s. o. in Allgemeiner Theil. — [3]) Ber. 28, 1995—1997. — [4]) Vgl. C. A. Bischoff, daselbst, 23, 1977; 25, 2950. — [5]) Daselbst 28, 2510—2511.

Digitized by Google

H. Traube. Ueber die Krystallformen regulärer und optisch einaxiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen [1]). — Amylaminalaun ist bisher der einzige in Lösung optisch active und regulär krystallisirende Körper. Coniineisenalaun, regulär tetraëdrisch, dreht krystallinisch *nicht*. In Lösung ist $[\alpha]_D = +0{,}53^0$. Coniinaluminiumalaun verhält sich analog: $[\alpha]_D = +0{,}68^0$. Coniinalaune sind vermuthlich nicht isomorph mit den anderen Alaunen.

E. Rimbach. Dissociation und optische Drehung activer Salzlösungen [2]). — Der „optische Dissociationsgrad" wird nach der Formel

$$n = 100\,\frac{[\alpha]-[\alpha]_0}{[\alpha]_\infty-[\alpha]_0}$$

$[\alpha]_\infty$ = Drehung der activen Ionen
$[\alpha]_0$ = „ des nicht dissociirten Salzes

bestimmt. $[\alpha]_\infty = 19{,}51$; $[\alpha]_0 = 25{,}63$ bei Rubidiumtartrat. Der optische Dissociationsgrad ist 32 Proc. gröfser als der elektrolytische. Die beiden Zahlenreihen zeigen einen Parallelismus, aus dem hervorgeht, dafs die Verdünnung neben der elektrolytischen Dissociation auch noch andere Momente, Hydratbildung, Hydrolyse u. a. als drehungsbeeinflussend verursacht. Die Rotations*dispersion* des Tartrats ist die normale, es wird also die anormale Dispersion der Weinsäure beim Uebergang in die Salze aufgehoben. Der „optische Dissociationsgrad" ist für Strahlen verschiedener Wellenlängen nahezu der gleiche.

Aus dem nämlichen Asparagin und der nämlichen Asparaginsäure kann man unter Anwendung optisch inactiver verschieden wirkender Agentien bei mäfsiger Temperatur beide optischen Antipoden einer Verbindung erhalten: l-Derivate mittelst H_2SO_4, KBr und NO; d-Derivate mittelst PCl_5 bezw. PBr_5. P. Walden [3]).

O. Wallach [4]) behandelt die Beziehungen, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften der racemischen und der activen Derivate in der Terpengruppe existiren. Insbesondere werden die krystallographischen Daten und die Volumänderungen beleuchtet. In den meisten Fällen (6 von 7) findet bei der Racemirung Contraction statt.

L. Marchlewski hat schon 1892 an Wein- und Traubensäure beobachtet, dafs bei der Racemirung Volumcontraction eintritt [5]).

Gegen die Auffassung des synthetischen inactiven Coniins als racemische Verbindung (Ladenburg) hat E. Fischer ein-

[1]) Jahrb. f. Mineralogie 9, Beilageband 1895, S. 625—630. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 671. — [3]) Ber. 28, 2773. — [4]) Ann. Chem. 286, 134—143. — [5]) Ber. 28, 1611.

Digitized by Google

gewendet, dafs die beobachtete Temperaturerniedrigung beim Vermischen der activen Coniine nicht beweisend sei für die Racemirung, da auch Flüssigkeiten, die nicht mit einander reagiren, beim Vermischen Wärmetönungen zeigen. Ladenburg wies nun an einer Reihe von Beispielen nach, dafs solche Wärmetönungen ausbleiben, wenn beim Vermischen keine Contraction oder Ausdehnung stattfindet, was ja auch bei der Racemirung des Coniins der Fall ist. Auch d- und l-Limonen zeigen nur minimale Erwärmung, so dafs das Dipenten als i-Limonen anzusehen ist. Die Tetrabromide aber erwärmen sich, weil das *wenig* lösliche Dipententetrabromid ausgeschieden wird. A. Ladenburg [1]).

Ch. Winther. Zur Theorie der Spaltungen der racemischen Formen [2]). — Die Fähigkeit, complexe Molekeln zu bilden, hängt von der Configuration ab. *Feste* Körper, gesättigte und übersättigte Lösungen, nicht aber verdünnte, unterliegen intermolekular *secundären* Anziehungen, wie H⟷H oder OH⟷OH (racemische), H⟷OH (conträre). Diejenige Anziehung ist die gröfste, durch welche eine zur Bildung complexer Molekeln am meisten befähigte Doppelmolekel entsteht. Mit diesen Grundbegriffen werden sodann die thermische und die chemische Energie beleuchtet, die den conträren und secundären Anziehungen entgegenwirken. Auf die Exemplification kann hier nicht näher eingegangen werden. Der Abhandlung ist eine „Spaltungstafel" für Säuren in Combination mit Chinin, Strychnin, Chinicin, Cinchonin, Cinchonicin, Cinchonidin, Morphin, Brucin beigegeben. Dann wird die Spaltung mittelst Organismen besprochen und schliefslich eine Literaturübersicht über die Spaltungen gegeben: I. durch Krystallisation, II. active Basen, III. Weinsäure, IV. Enzyme, V. Organismen.

Specielle Fälle.

Derivate einwerthiger Alkohole.

Amylderivate.

Ph. A. Guye und A. P. do Amaral. Drehungsvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und dampfförmigen Zustande [3]). — Es ergaben sich folgende Schlüsse: 1. Der Sinn des Drehwerthes

[1]) Ber. 28, 1991—1995. — [2]) Daselbst, S. 3000—3023. — [3]) Compt. rend. 120, 1345—1348.

Digitized by Google

von Amylacetat, Chloressigsäureamylester, Amylbromid und -amin, der kleiner als 3° ist, ist unabhängig vom dampfförmigen oder flüssigen Zustande. 2. Bei den im flüssigen Zustande nicht polymerisirten Körpern mit hohem Drehwerth (Methylvalerat, Diamyl, Amyljodid, Diamylamin) vermindert sich der Drehwerth nur wenig beim Uebergang von Dampf in Flüssigkeit. 3. Amylalkohol und Valeriansäure (polymerisirte Molekeln) zeigen in beiden Zuständen fast gleiches Drehungsvermögen.

Ph. A. Guye und A. P. do Amaral. Untersuchungen über das Drehungsvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und dampfförmigen Zustande [1]).

	t	$[\alpha]_D$	t	$[\alpha]_D$
Amylalkohol . . .	16—16,5°	— 4,52 bis 4,57	76°	— 4,12
Valeraldehyd . . .	13—21,4	+ 7,03 bis 17,87	72,5	+ 11,14
Valerylaldoxim . .	20	+ 11,13	50,9	+ 9,97
Valeriansäure . .	11	+ 11,27 bis 12,02	59,5	+ 10,84
Amylbromid . . .	18	+ 2,51	6,9	+ 2,04
Amyljodid	18—22	+ 3,67 bis + 4,98	60,5—64,6	+ 3,13 bis + 4,81
Amylacetat . . .	18	+ 2,54	57,6	+ 2,51
Amylchloracetat .	26,8	+ 3,00	51,3	+ 2,97
Methylvalerat . .	18	+ 14,63	—	—
Amylamin	18—20	0,87 bis — 1,58	62—77,1	— 0,99 bis — 1,67
Diamylamin . . .	18	+ 5,59	57,9	+ 4,71
Isobutylamin . . .	21	+ 5,31	65,2	+ 5,20
Diamyl	19,9	+ 10,01	—	—

Für Valeraldehyd wurde aus den abnormen Gefrierpunktserniedrigungen Polymerisation nachgewiesen, woraus sich obige Schwankungen erklären.

Amyläthermessungen. J. Welt [2]).

	$[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$
Phenyl . . .	+ 4,01	p-Kresyl . . .	+ 4,26
o-Kresyl . . .	+ 3,86	Thymyl . . .	+ 4,17
m-Kresyl . . .	+ 3,93	Carvacryl . .	+ 4,01

Die Aether mit aromatischen Radicalen haben bei gleichem Molekulargewicht weit gröfseres Drehungsvermögen als die mit aliphatischen. Die p-methylirten scheinen stets gröfsere Werthe als die isomeren zu liefern. Die untersuchten Amylderivate haben alle einfache Molekulargröfsen.

[1]) Arch. scien. phys. Genève 33, 409—434. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 6, 115—145.

Digitized by Google

Ph. A. Guye und Ch. Goudet. Neue Beispiele der Superposition der optischen Effecte von asymmetrischen Kohlenstoffatomen [1]).

Amylessigsäureamylester, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH.CH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CH<\frac{CH_3}{C_2H_5}$,

1. aus d-Amylessigsäure und i-Amylalkohol $[\alpha]_D = +4{,}36°$,
2. aus i-Amylessigsäure und l-Amylalkohol $[\alpha]_D = +1{,}54$.

Die Summe 5,9 entspricht dem obigen Ester aus d-Säure und l-Alkohol: $[\alpha]_D = +5{,}64$.

Amylmalonsäureamylester, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH.CH_2.CH<\frac{CO.O.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5}{CO.O.CH_2\ CH(CH_3).C_2H_5}$,

1. aus d-Säure + i-Alkohol $[\alpha]_D = +6{,}10°$,
2. aus r-Säure + l-Alkohol $[\alpha]_D = +3{,}48$.

Die Hälfte von 2. ist 1,74. Es mufs daher die Verbindung

3. aus d-Säure + l-Alkohol $[\alpha]_D = +9{,}58°$ $[= 6{,}1 + 1{,}74 + 1{,}74]$ besitzen (beobachtet 9,68°).

Derivate zweiwerthiger Alkohole.

Propylendiamin.

$CH_3.CH(NH)_2.CH_2.NH_2$. Die Spaltung gelang durch Umkrystallisiren des Tartrates: Krystalle, Schmelzpunkt 141°. Base: Oel, $D = 0{,}91186$ bei 4°; Drehwerth: $-20{,}957°$. Löslichkeit, Pikrat. G. Baumann [2]).

Milchsäure.

Genauere Angaben über die Drehwerthe der Salze mit Li, Na, K, Ag, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd und Zinkammonium in verschiedenen Solventien und bei verschiedenen Concentrationen. Gefrierpunktsbestimmungen. Diese Salze drehen in Wasser den Säuren entgegengesetzt. Aus den beobachteten Abweichungen vom Oudemanns'schen Gesetz geht hervor, dafs in den Lösungen einfache Molekeln, Ionen und Molekülaggregate vorhanden sind. Die i-Li- und Sr-Salze werden in wässeriger Lösung in die activen Componenten gespalten, die Ba-Salze scheinen dagegen theilweise racemisch zu bleiben. T. Purdie und J. W. Walker [3]).

Darstellung der chemisch reinen *Gährungsmilchsäure*, Schmelzpunkt 18°, Siedepunkt 82 bis 85° bei 0,5 bis 1 mm. Hygroskopicität. E. Krafft und W. A. Dyes [4]).

Paramilchsäure in normaler Pericardialflüssigkeit. C. Külz [5]).

---

[1]) Compt. rend. 121, 827—829. — [2]) Ber. 28, 1179. — [3]) Chem. News 71, 278; Chem. Soc. J. 67, 616—640. — [4]) Ber. 28, 2589—2597. — [5]) Zeitschr. f. Biologie 32, 252—254.

Digitized by Google

J. W. Walker[1]) fand bei den folgenden Messungen von Milchsäurederivaten zahlreiche Widersprüche gegen die Guye'sche Regel.

$CH_3.CH(A).CO.O.R.$

A	R	$[\alpha]_D$	A	R	$[\alpha]_D$
OH	CH_3	— 11,10	Cl	C_3H_7	+ 11,10
OH	C_2H_5	— 14,52	Br	CH_3	+ 42,65
OH	C_3H_7	— 17,06	Br	C_2H_5	+ 31,45
Cl	CH_3	+ 26,83	Br	C_3H_7	+ 21,98
Cl	C_2H_5	+ 19,88			

Fleischmilchsäureester, $CH_3.CH(OR).COOA$.

Messungen.

A	R	Siedepunkt	$D\frac{15}{15^0}$	$[\alpha]_D$
CH_3	H	143—145°	1,1017	— 6,86
C_2H_5	H	152—154	1,0414	— 8,66
CH_3	$COCH_3$	170—171,5	1,0957	— 43,41
C_2H_5	$COCH_3$	179,5—180,5	1,0327	— 41,47
CH_3	COC_6H_5	154—155,5 (15 mm)	1,1164	+ 22,22

A	R	Mol.-Drehung	Mol.-Ablenkung	Asymmetrie-product
CH_3	H	— 7,13	— 34,4	79,16
C_2H_5	H	— 10,22	— 43,7	73,84
CH_3	$COCH_3$	— 63,38	— 242,9	—
C_2H_5	$COCH_3$	— 66,35	— 232,9	198,6
CH_3	COC_6H_5	+ 49,33	+ 144,7	416,2

Vergleich der Drehwerthe dieser mit den entsprechenden Derivaten der *Glycerinsäure*. P. Frankland und J. Henderson[2]).

Acetylirte Milchsäureamide. A. Colson[3]).

d-α-Chlorpropionsäureester, $R.O.CO.CHCl.CH_3$ (aus Fleischmilchsäure).

---

[1]) Chem. Soc. J. **67**, 914—925. — [2]) Chem. News **71**, 207—208. — [3]) Compt. rend. **121**, 825.

Digitized by Google

d-CH_3 Siedep. 132—134° bei 760 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}152$ $[\alpha]_D = +19{,}0°$
i-CH_3 „ 132—134 „ „ „ „ $= 1{,}1515$ —
d-C_2H_5 „ 146—149 „ 785 „ „ $= 1{,}0888$ „ $= +12{,}86°$
i-C_2H_5 „ 147—148 „ „ „ „ $= 1{,}0869$ —

d-α-Brompropionsäureäthylester, $CH_3.CH(Br).CO.OC_2H_5$.
d- (aus l-Milchsäure), Sdp. 158—165° bei 775 mm; $[\alpha]_D = 7{,}18°$ (nicht ganz rein)
i- „ 162° „ 780 „ (P. Walden)[1].

Acetin und Butyrin des Fleischmilchsäuremethylesters und dieser selbst drehen rechts, die Chlor- und Bromhydrine Walden's gleichfalls. Halogenderivate, die das Halogen am asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, bilden eine Ausnahme vom Guye'schen Gesetz. Der Autor sieht hierin einen experimentellen Beweis für die Theorie von Wislicenus, nach welcher Chlorderivate eine besondere Tendenz zur bevorzugten Stellung haben sollen. Le Bel[2].

α-Oxybuttersäure.

$CH_3.CH_2.CH(OH).COOH$. Spaltung der synthetischen mittelst des Brucinsalzes. Aus 105,7 g r-Säure wurden 34,8 g l-Säure erhalten.

Isobutylester, $CH_3.CH_2.CH(OH).CO.OC_4H_9$, Siedep. 190 bis 200°; $D = 0{,}919$ bei 15°; $[\alpha]_D = -7{,}7°$. — d-Säure (noch eine kleine Menge r-Säure enthaltend) gab Isobutylester mit $[\alpha]_D = +5{,}7°$. Ph. A. Guye und Ch. Jordan[3]. Weitere Daten[4]:

Oxybuttersaures	Siedepunkt	$D_{15°}$	$[\alpha]_D$	Asymmetrieproduct
Aethyl	169°	0,978	— 1,9°	319
n-Butyl	200	0,982	— 9,7	309
i-Butyl	197	0,965	— 7,7	309
inactives Amyl . . .	209	0,950	— 8,5	286
Heptyl	245	0,928	— 6,1	233
Oktyl	255	0,916	— 5,3	209

	$[\alpha]_D$
Inactive Oxybuttersäure + actives Amyl	+ 1,5
l-Oxybuttersäure + inactives Amyl	— 8,5
l-Oxybuttersäure + l-Amyl	— 7,3
d-Oxybuttersäure + d-Amyl	+ 8,1.

Die polarimetrischen Effecte zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome addiren sich mithin algebraisch.

[1]) Ber. 28, 1287—1297. — [2]) Daselbst, S. 1923. — [3]) Compt rend. 120, 562—565. — [4]) Daselbst, S. 632—635.

Digitized by Google

α-Oxybuttersäure. Messungen von Ph. A. Guye und Ch. Jordan[1]):

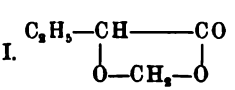
$$l\text{-}C_2H_5.CH<\begin{matrix}O.CO.CH_3\\CO.O.R\end{matrix}.$$

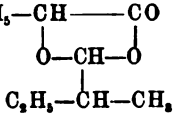
R =	$[\alpha]_D$ =
C_4H_9	$-27{,}9^0$
i-C_4H_9	$-30{,}7$
C_7H_{15}	$-21{,}8$
C_8H_{17}	$-18{,}6$

$$d\text{-}C_2H_5.CH<\begin{matrix}O.A\\CO.OC_4H_9\end{matrix}.$$

A =	$[\alpha]_D$ =	corr.	beobachtet
$CH_3.CO$		$+27{,}9^0$	$+27{,}9^0$
$C_2H_5.CO$		$+27{,}7$	$+20{,}5$
$C_3H_7.CO$		$+24{,}4$	$+18{,}0$
$C_4H_9.CO$		$+18{,}7$	$+13{,}9$
$C_6H_{13}.CO$		$+16{,}1$	$+12{,}1$
$C_8H_{17}.CO$		$+12{,}1$	$+9{,}0$
$C_6H_5.CO$		$-1{,}2$	$+0{,}89$
α-Chlor-d-buttersäureisobutylester		—	$-10{,}5^0$
α-Brom-d-buttersäureisobutylester		—	$+8{,}2$
Nitro-d-oxybuttersäureisobutylester		—	$-43{,}2$.

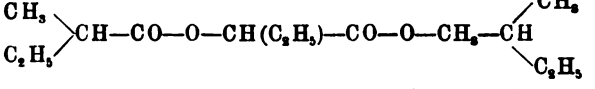
Methylenderivat der l-Säure (I) $[\alpha]_D = -5{,}9^0$:





II. aus d-Säure + i-Valeraldehyd $[\alpha]_D = +6{,}5^0$,
„ d- „ + d- „ „ $= +8{,}4^0$.

Valeryl(= A)oxybuttersäure(= B)amyl(= R)ester,



actives A	+ racem. B	+ racem. R	$[\alpha]_D$ =	$+0{,}1^0$
„ „	+ „ „	+ activ. R	„ =	$+0{,}6$
racem. „	+ activ. „	+ racem. R	„ =	$-15{,}3$
„ „	+ „ „	+ activ. R	„ =	$-15{,}1$

Theoretische Schlufsfolgerungen und Speculationen.

Mandelsäurederivate.

P. Walden. Ueber optisch active Derivate der Phenylessigsäure und über optische Superposition[2]). — In fast allen folgenden Fällen widerspricht die Beobachtung den Consequenzen des Guye'schen Gesetzes.

---

[1]) Compt. rend. 120, 1274—1276. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 705—724.

Digitized by Google

$C_6H_5.CH.A.CO.R.$

A	R	$[\alpha]_D$	A	R	$[\alpha]_D$
OH	OH	— 153,1°	Cl	OH	+ 132,1°
OH	NH_2	— 66,7	Cl	Cl	+ 158,33
OH	$O.CH_3$	— 214,1	Cl	$O.CH_3$	+ 107,55
OH	$O.C_2H_5$	— 123,12	Cl	$O.C_2H_5$	+ 25,11
OH	i-$O.C_4H_9$	— 100,73	Cl	$O.C_3H_7$	+ 23,94
OH	$O.C_5H_{11}$	— 96,46	Cl	$O.C_5H_{11}$	+ 23,3
$CH_3.CO.O$	$O.CH_3$	— 146,37	Br	OH	+ 45,4
$C_2H_5.CO.O$	$O.CH_3$	— 135,5	Br	$O.CH_3$	+ 29,82
$C_2H_5.CO.O$	$O.C_2H_5$	— 113,7	Br	$O.C_2H_5$	+ 16,56
$C_4H_9.CO.O$	$O.C_2H_5$	— 97,06	Br	i-$O.C_4H_9$	+ 9,77
$CH_3.CO.O$	OH	— 156,4	Br	Br	+ 44,53

Bei Mandelsäure und bei einigen anderen Körpern ergaben sich sehr erhebliche Unterschiede zwischen den Drehwerthen der überschmolzenen und der gelösten Substanzen, obwohl die Lösungen normales Molekulargewicht zeigten. An Beispielen wird gezeigt, dafs zwei oder mehr active Radicale in einer activen Verbindung zu Addition oder Subtraction der optischen Wirkungen führen.

d-Phenylchloressigsäurechlorid, $C_6H_5.CHCl.CO.Cl$ (aus l-Mandelsäure), Siedepunkt 120° bei 23 mm $[\alpha]_D = +158°$.

d-Phenylchloressigsäure, Schmelzpunkt 156 bis 158° $[\alpha]_D = +132{,}13°$.

Aethylester, Siedep. 162° bei 45 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}1594$; $[\alpha]_D = +25{,}19°$,

Propylester, „ 180° „ 60 „ „ $= 1{,}1278$; „ $= +23{,}94$.

d-Phenylbromessigsäurebromid, $C_6H_5.CHBr.CO.Br$, Siedepunkt 145—147° bei 24 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}853$, $[\alpha]_D = +44{,}53°$.

d-Phenylbromessigsäure, Schmelzp. 76 bis 78°; $[\alpha]_D = +45{,}4°$.

Aethylester, Siedep. 164° bei 20 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}3893$; $[\alpha]_D = +16{,}56$,

Isobutylester, „ 167 bis 168° bei 19 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}2892$; $[\alpha]_D = +9{,}77$.

P. Walden[1]).

d-Isopropylphenylchloressigsäure, Schmelzpunkt 75 bis 76°, $[\alpha]_D = +23{,}3°$, aus l-Isopropylphenylglycolsäure durch vorsichtige Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Dafs aus der d-Säure ein inactives Chlorderivat entsteht, hängt mit der leichten Racemisirbarkeit dieser Säure zusammen. P. Walden[2]).

[1]) Ber. 28, 1287—1297. — [2]) Daselbst, S. 2766.

Digitized by Google

α-Oxybuttersäure. Messungen von Ph. A. Guye und Ch. Jordan[1]):

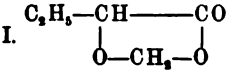
$$l\text{-}C_2H_5.CH<\begin{matrix}O.CO.CH_3\\CO.O.R\end{matrix}.$$

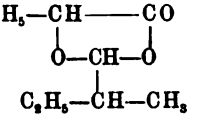
R =	$[\alpha]_D$ =
C_4H_9	−27,9°
i-C_4H_9	−30,7
C_7H_{15}	−21,8
C_8H_{17}	−18,6

$$d\text{-}C_2H_5.CH<\begin{matrix}O.A\\CO.OC_4H_9\end{matrix}.$$

A =	$[\alpha]_D$ =	corr.	beobachtet
$CH_3.CO$		+27,9°	+27,9°
$C_2H_5.CO$		+27,7	+20,5
$C_3H_7.CO$		+24,4	+18,0
$C_4H_9.CO$		+18,7	+13,9
$C_6H_{13}.CO$		+16,1	+12,1
$C_8H_{17}.CO$		+12,1	+9,0
$C_6H_5.CO$		−1,2	+0,89
α-Chlor-d-buttersäureisobutylester		—	−10,5°
α-Brom-d-buttersäureisobutylester		—	+8,2
Nitro-d-oxybuttersäureisobutylester		—	−43,2.

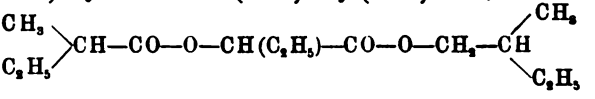
Methylenderivat der l-Säure (I) $[\alpha]_D = -5,9°$:

I. 

II. 

II. aus d-Säure + i-Valeraldehyd $[\alpha]_D = +6,5°$,
„ d- „ + d- „ „ $= +8,4°$.

Valeryl(= A)oxybuttersäure(= B)amyl(= R)ester,



actives A	+ racem. B	+ racem. R	$[\alpha]_D$ =	+0,1°
„ „	+ „ „	+ activ. R	„ =	+0,6
racem. „	+ activ. „	+ racem. R	„ =	−15,3
„ „	+ „ „	+ activ. R	„ =	−15,1

Theoretische Schlufsfolgerungen und Speculationen.

Mandelsäurederivate.

P. Walden. Ueber optisch active Derivate der Phenylessigsäure und über optische Superposition[2]). — In fast allen folgenden Fällen widerspricht die Beobachtung den Consequenzen des Guye'schen Gesetzes.

---

[1]) Compt. rend. 120, 1274—1276. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 705—724.

Digitized by Google

$C_6H_5.CH.A.CO.R.$

A	R	$[\alpha]_D$	A	R	$[\alpha]_D$
OH	OH	−153,1°	Cl	OH	+132,1°
OH	NH_2	−66,7	Cl	Cl	+158,33
OH	$O.CH_3$	−214,1	Cl	$O.CH_3$	+107,55
OH	$O.C_2H_5$	−123,12	Cl	$O.C_2H_5$	+25,11
OH	i-$O.C_4H_9$	−100,73	Cl	$O.C_3H_7$	+23,94
OH	$O.C_5H_{11}$	−96,46	Cl	$O.C_5H_{11}$	+23,3
$CH_3.CO.O$	$O.CH_3$	−146,37	Br	OH	+45,4
$C_2H_5.CO.O$	$O.CH_3$	−135,5	Br	$O.CH_3$	+29,82
$C_2H_5.CO.O$	$O.C_2H_5$	−113,7	Br	$O.C_2H_5$	+16,56
$C_4H_9.CO.O$	$O.C_2H_5$	−97,06	Br	i-$O.C_4H_9$	+9,77
$CH_3.CO.O$	OH	−156,4	Br	Br	+44,53

Bei Mandelsäure und bei einigen anderen Körpern ergaben sich sehr erhebliche Unterschiede zwischen den Drehwerthen der überschmolzenen und der gelösten Substanzen, obwohl die Lösungen normales Molekulargewicht zeigten. An Beispielen wird gezeigt, dafs zwei oder mehr active Radicale in einer activen Verbindung zu Addition oder Subtraction der optischen Wirkungen führen.

d-Phenylchloressigsäurechlorid, $C_6H_5.CHCl.CO.Cl$ (aus l-Mandelsäure), Siedepunkt 120° bei 23 mm $[\alpha]_D = +158°$.

d-Phenylchloressigsäure, Schmelzpunkt 156 bis 158° $[\alpha]_D = +132{,}13°$.

Aethylester, Siedep. 162° bei 45 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}1594$; $[\alpha]_D = +25{,}19°$,

Propylester, „ 180° „ 60 „ „ $= 1{,}1278$; „ $= +23{,}94$.

d-Phenylbromessigsäurebromid, $C_6H_5.CHBr.CO.Br$, Siedepunkt 145—147° bei 24 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}853$, $[\alpha]_D = +44{,}53°$.

d-Phenylbromessigsäure, Schmelzp. 76 bis 78°; $[\alpha]_D = +45{,}4°$.

Aethylester, Siedep. 164° bei 20 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}3893$; $[\alpha]_D = +16{,}56$,

Isobutylester, „ 167 bis 168° bei 19 mm; $D\frac{20}{4} = 1{,}2892$; $[\alpha]_D = +9{,}77$.

P. Walden[1]).

d-Isopropylphenylchloressigsäure, Schmelzpunkt 75 bis 76°, $[\alpha]_D = +23{,}3°$, aus l-Isopropylphenylglycolsäure durch vorsichtige Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Dafs aus der d-Säure ein inactives Chlorderivat entsteht, hängt mit der leichten Racemisirbarkeit dieser Säure zusammen. P. Walden[2]).

[1]) Ber. 28, 1287—1297. — [2]) Daselbst, S. 2766.

Digitized by Google

β-Methyladipinsäure, $HO.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$, aus Menthol. Weifse Flitter, Siedep. 211° bei 15 mm; Schmelzp. 91 bis 92°. $[\alpha]_D = +8{,}4°$ (2 Proc., Wasser). Aether mittelst alkoholischer Salzsäure: *Dimethylester*, Siedep. 134 bis 135° bei 40 mm; $D_{18°} = 1{,}008$; $[\alpha]_D = +0{,}6°$. — *Diäthylester*: Siedep. 127° bei 10 mm, 168 bis 170° bei 50 mm; $D_{18°} = 0{,}998$; $[\alpha]_D = -0{,}9°$ (flüssig); $= -1{,}0°$ (6 Proc., Benzol). P. Freundler[1]).

Benzylcystin, $C_7H_7—S—C(NH_2)(CH_3)—COOH$, perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. 215° unter Bräunung. F. Suter[2]).

p-Jodphenylmercaptansäure, $C_{11}H_{12}JO_2SN$, lange, büschelförmige Nadeln, Schmelzp. 152 bis 153°; Zersetzung 190°; $[\alpha]_D = 10° 40'$ (2,5 Proc., Alkohol); Salze drehen *rechts*. Winkelgröfse differirt stark bei verschiedenen Concentrationen. Ba-, Ag-Salz. Aethylester. E. Baumann und P. Schmitz[3]).

Derivate dreiwerthiger Alkohole.

Glycerose (Osazon, Schmelzp. 131°) aus Glycerin und Sublimat. Fonzes-Diacon[4]).

Dioxystearinsäure, $CH_3.(CH_2)_7.CH(OH).CH(OH)(CH_2)_7.COOH$. Die von der Oelsäure sich ableitende r-Säure, Schmelzpunkt 131°, wurde mittelst der Strychninsalze in die activen Componenten gespalten, wobei das Salz der l-Säure sich zuerst ausscheidet.

l-Aethylester, Schmelzp. 98 bis 99°, $[\alpha]_D = -2{,}1°$ (Alkohol),
d-Aethylester, $[\alpha]_D = +1{,}6°$. Drehwerthe waren annähernd richtig.
P. Freundler[5]).

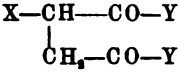
Aepfelsäurederivate.

P. Walden. Ueber optisch active Derivate der Bernsteinsäure[6]). — Gemessen wurden 50 flüssige l-Aepfelsäurederivate. Die Resultate sind für das Guye'sche Gesetz (Asymmetrieproduct) sehr ungünstig. Aus der Zusammenstellung ergiebt sich: 1. eingeführte Halogene vernichten die optische Activität keineswegs, 2. isomere Körper haben oft ein verschiedenes Drehungsvermögen, 3. Körper, deren correspondirende Gruppen nahezu gleiches Gewicht besitzen, jedoch von verschiedenem

[1]) Bull. soc. chim. 13, 6—10. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 562—563. — [3]) Daselbst, S. 586—594. — [4]) Bull. soc. chim. 13, 862. — [5]) Daselbst, S. 1052—1055. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 244—266.

Digitized by Google

Typus sind, haben kein gleiches, sondern oft sogar ein entgegengesetztes Drehungsvermögen, 4. Körper, in denen zwei an dem asymmetrischen C-Atom gebundene Gruppen gleiches Gewicht besitzen, sind nicht inactiv, sondern drehen stark links (s. Nr. 8, 9, 16, 17, 18, 27, 28, 32), 5. Körper, in denen eine Vertauschung zweier Massen eintritt, ändern nicht die vorherige Drehungsrichtung, 6. ein unvorhergesehener Wechsel der Drehrichtung tritt häufig ein, wenn trotz unveränderter ursprünglicher Massenabstufung durch vorgenommene Substitution ein neuer Typus gebildet wird.



	X	Y	$[\alpha]_D$
1	HO	O.CH_3	— 6,85°
2	HO	O.C_2H_5	— 10,18
3	HO	O.C_3H_7	— 11,62
4	HO	i-O.X—C_3H_7	ca. — 10,41
5	HO	i-O.C_4H_9	— 11,14
6	HO	O.C_5H_{11}	— 9,92
7	HO	O.C_8H_{17}	ca. — 6,92
8	CH_3.CO.O	O.CH_3	— 22,92
9	C_2H_5.CO.O	O.CH_3	— 22,94
10	C_3H_7.CO.O	O.CH_3	— 22,44
11	i-C_3H_7.CO.O	O.CH_3	— 22,36
12	i-C_4H_9.CO.O	O.CH_3	— 22,39
13	Cl.CH_2.CO.O	O.CH_3	— 23,30
14	Br.CH_2.CO.O	O.CH_3	— 22,40
15	CH_3.CO.O	O.C_2H_5	— 22,52
16	C_2H_5.CO.O	O.C_2H_5	— 22,20
17	C_3H_7.CO.O	O.C_2H_5	— 22,22
18	i-C_3H_7.CO.O	O.C_2H_5	— 21,99
19	i-C_4H_9.CO.O	O.C_2H_5	— 22,07
20	Br.CH_2.CO.O	O.C_2H_5	— 22,48
21	CH_3.CHBr.CO.O	O.C_2H_5	— 22,48
22	C_2H_5.CHBr.CO.O	O.C_2H_5	— 24,76
23	$(CH_3)_2$.CBr.CO.O	O.C_2H_5	— 22,57
24	C_2H_5.O	O.C_2H_5	— 1,44
25	CH_3.CO.O	O.C_3H_7	— 22,85
26	Cl.CH_2.CO.O	O.C_3H_7	— 23,52
27	C_3H_7.CO.O	O.C_3H_7	— 22,40
28	i-C_4H_9.CO.CO	O.C_3H_7	— 21,68
29	Br.CH_2.CO.O	O.C_3H_7	— 22,24

Digitized by Google

	X	Y	$[\alpha]_D$
30	$CH_3.CO.O$	$i\text{-}O.C_4H_9$	— 21,88
31	$CH_3.CH_2.CO.O$	$i\text{-}O.C_4H_9$	— 21,68
32	$i\text{-}C_4H_9.CO.O$	$i\text{-}O.C_4H_9$	— 19,91
33	$Br.CH_2.CO.O$	$i\text{-}O.C_4H_9$	— 20,38
34	HO	NH_2	— 38
35	HO	OH	— 5,75
36	HO	NHC_6H_5	— 60
37	HO	$o\text{-}NHC_6H_4.CH_3$	— 66,5
38	HO	$p\text{-}NHC_6H_4.CH_3$	— 70
39	HO	$\beta\text{-}NHC_{10}H_7$	— 51,5
40	Cl	OH	+ 52
41	Cl	O	ca. + 31
42	Cl	Cl	+ 29,53
43	Cl	$O.CH_3$	+ 41,42
44	Cl	$O.C_2H_5$	+ 27,50
45	Cl	$O.C_3H_7$	+ 25,63
46	Cl	$i\text{-}O.C_4H_9$	ca. + 21,57
47	Cl	$O.C_5H_{11}$	+ 21,56
48	Br	$O.CH_3$	+ 51,18
49	Br	$O.C_2H_5$	+ 40,96
50	Br	$O.C_3H_7$	+ 38,05
51	Br	$i\text{-}O.C_4H_9$	+ 23,56

d-Chlorbernsteinsäure, $HO.CO.CHCl.CH_2.COOH$ (aus l-Aepfelsäure), Siedep. 174°.

Chlorid . . . . Siedep. 91—93° bei 11 mm; $[\alpha]_D = +29{,}53°$
Anhydrid . . . „ 138 „ 20 „ „ $= +30{,}85$, Schmelzp. 80°
Dimethylester . „ 123—128 „ 26 „ „ / 107 „ 15 „ „ $= +41{,}40$
Diäthylester . . „ 131 „ 18 „ „ $= +27{,}5$.

d-Brombernsteinsäure, $HO.CO.CHBr.CH_2.COOH$.

Dimethylester . . . Siedep. 129° bei 23 mm; $[\alpha]_D = +50{,}83°$
Diäthylester . . . . „ 143 „ 28—30 mm; $[\alpha]_D = +40{,}96$.

P. Walden [1]).

l-Chlorbernsteinsäure, $HOCO.CHCl.CH_2.COOH$. Aus Asparagin und Nitrosylchlorid. Schmelzp. 174° unter Zersetzung. $[\alpha]_D = -19{,}67°$, Ag-, Cu-Salz. Vergleich mit Walden's d-Säure. W. A. Tilden und B. M. C. Marshall [2]).

[1]) Ber. 28, 1287. — [2]) Chem. News 71, 239.

Digitized by Google

Aepfelsäure. Anomalie in der Rotationsdispersion. Einfluſs der Concentration, der Temperatur, der Borsäure, verschiedener Lösungsmittel bei der Säure und deren Na-Salz. R. Nasini und G. Gennari[1]).

Methoxybernsteinsäure. Spaltung der r-Form mit Strychnin oder Cinchoninsalzen. Drehwerthe in Wasser, Aceton Essigäther.

Aethoxybernsteinsäure. Darstellung analog, da sie nicht aus activem Aepfelsäureester gewonnen werden konnte. NH_4-Salze, Drehwerthe in Wasser, Aceton, Alkohol, Essigäther.

r-Propoxybernsteinsäure aus Maleïnsäuremonopropylat und Na-propylat. Trennung mittelst der Strychninsalze. Schmelzpunkt der r-Propoxybernsteinsäure 73 bis 75°; d-Propoxybernsteinsäure 63 bis 66°; l-Propoxybernsteinsäure 67°. Drehwerthe der K-, Ba-Salze. Einfluſs der Verdünnung.

Messungen:	R	$[\alpha]_D$
$CH_2.CO.O.R$	CH_3	$+52{,}51°$
$CH_2O.CH.CO.O.R$	C_2H_5	$-50{,}11$
	C_3H_7	$-45{,}21$
	C_4H_9	$-41{,}63$
$CH_2.CO.O.R$	CH_3	$+60{,}98$ bezw. $-61{,}01$
$C_2H_5O.CH.CO.O.R$	C_2H_5	$+55{,}29$
	C_3H_7	$+51{,}31$ bezw. $-51{,}20$
	$i\text{-}C_3H_7$	$+50{,}67$
	C_4H_9	$-46{,}43$
	$i\text{-}C_4H_9$	$+51{,}50$ bezw. $-53{,}10$

Die Isobutyl- und Isopropyläther waren nicht völlig rein. Widersprüche gegen das Guye'sche Gesetz. Th. Purdie, H. W. Bolam, S. Williamson[2]).

l-Aepfelsäureester. Folgende Messungen sind von R. Anschütz und H. Reitter[3]) gemacht worden:

l-Aepfelsäure = l-*S*	Siedep.	mm	$D\frac{20°}{4°}$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
l-*S*-Methyl	122°	12	1,2334	— 6,883	— 11,150
l-*S*-Aethyl	129,2—129,6	12	1,1280	— 10,645	— 20,226
l-*S*-n-Propyl	150	12	1,0736	— 11,601	— 25,290
l-*S*-n-Butyl.	169,4—170,4	12—13	1,0382	— 10,722	— 26,376
Acetyl-l-*S*-methyl . . .	131,8—132	12	1,1983	— 22,864	— 46,64
Acetyl-l-*S*-äthyl	141,2—141,4	13	1,1169	— 22,601	— 52,43
Acetyl-l-*S*-n-propyl . . .	158,6 - 159,2	12	1,0729	— 22,675	— 58,96
Acetyl-l-*S*-n-butyl . . .	177,4—178,2	12—13	1,0430	— 19,925	— 57,38

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, 417—438. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 944—982. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 493—496.

Digitized by Google

Asparagin giebt mit Bromkalium, Schwefelsäure und Stickoxyd l-Brombernsteinsäuremonoamid, Schmelzp. 173°; $[\alpha]_D = -72{,}7°$ (Essigester); $-67{,}92°$ (Aether).

l-Brombernsteinsäuredimethylester (aus Vorigem), Siedep. 130° bei 22 mm; $[\alpha]_D = -46°$. P. Walden[1]).

Asparagin in der Wurzel von Nelumbo nucifera. V. Kinoshita[2]).

Dimethylasparagin (aus Methylamin und Fumar- oder Maleïnsäureester) liefert bei der Methylirung neben Tetramethylammoniumjodid *Methylfumaraminsäure*, $C_5H_7O_3N$, trikline Krystalle, Schmelzp. 150° (verändert bei 138°). Einwirkung von Kali liefert Methylamin und Fumarsäure. W. Körner und A. Menozzi[3]).

Dibenzylasparagin, $HOCO.CH_2.CH(NH.C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$, Schmelzp. 204 bis 205°, aus Fumarsäureester und Benzylamin. G. Sani[4]).

l-Pyroglutaminsäure, $HOCO.CH(NH_2).CH_2.CH_2.COOH$ Schmelzp. 160 bis 161°; Drehwerth $= -2°12'$ (3.6134 gr in 20 ccm H_2O bei 14° im 20 cm-Rohr), Messungen der rhombischen Krystalle. E. Artini[5]).

Derivate vierwerthiger Alkohole.

Weinsäure.

d-Weinsäure. Krystallographisches über die Aetzfiguren und die Auflösung mikroskopischer Krystalle. Krystallographisches über primäres Ammonium-, Kaliumtartrat: beide rhombisch-hemiedrisch; über neutrales Ammonium-, Kalium- und Strontiumtartrat, alle monoklin. Die neutralen Salze zeigen eine gewisse Aehnlichkeit der Krystallform und Uebereinstimmung der Pyroëlektricität mit der d-Weinsäure selbst, die sauren Salze weichen sehr von derselben ab, bei vollkommener Isomorphie der sauren Alkalisalze. K. von Kraatz-Koschlau[6]).

Complexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und des Bleies. Ionenspaltung in der Lösung von Bleioxyd in Kaliumtartrat, in der Fehling'schen Lösung. Die d-Alkalitartrate verringern in verdünnter Lösung mit der aufgenommenen Bleioxydmenge ihre Activität und gehen durch Null in Links über. In concentrirten Lösungen zeigt Lithiumtartrat mit PbO stetige Abnahme, Na-Salz stetig Zu-, K-Salz erst Zu-, dann Abnahme. Das complexe Plumbotartrat-Ion ist wahrscheinlich links-

[1]) Ber. 28, 2766—2773. — [2]) College of Agriculture Bull. 2, 203—204. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, I, 97—100. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. 4, 214—217. — [5]) Zeitschr. Kryst. 24, 317. — [6]) Daselbst, S. 633—635.

Digitized by Google

drehend. Beobachtungen über Kaliumboryl- und -antimonyltartrat. L. Kahlenberg[1]).

Weinsaures Dipropylendiamid. Schmelzp. 243° = „Lycetol". G. R. Fritz[2]).

Weinsäure. Nachweis mittelst Resorcin. G. Denigès[3]).

Traubensäure, $C_4H_6O_6.H_2O$. Bildungswärme des Krystallwassers: 1,48 Cal. (aus den Lösungswärmen), 1,2 (aus den Verbrennungswärmen). W. J. Jorissen und E. van de Stadt[4]).

J. H. van't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen. Ueber die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi[5]). Die Umwandlungstemperaturen wurden dilatometrisch, tensimetrisch und aus der Löslichkeit bestimmt. Bei 27° entsteht $NaNH_4$-tartrat aus l- und d-$NaNH_4$-tartrat; bei 35° zerfällt $NaNH_4$-tartrat in Na- und NH_4-racemat; bei 29° wandelt sich das Gemisch von l- und d-$NaNH_4$-tartrat in Na- und NH_4-racemat um.

Wyrouboff's Racemat, $C_4H_4O_6.Na, K.3H_2O$, zeigt analoge Umwandlungen[6]).

P. Freundler untersuchte den Einfluſs der Lösungsmittel und der Temperatur auf das Drehungsvermögen der *Weinsäureäther*[7]). Es ergaben sich Beziehungen zwischen den Anomalien des Drehvermögens und den Anomalien der Gefrierpunktserniedrigung, die auf eine theilweise Dissociation der Tetrasubstitute in den Lösungen hinweisen. Für das „Asymmetrieproduct" wird die neue Gleichung

$$P = m(c-d)\,\frac{(a-c)\,(a-d)\,(a-c-m)\,(a-d-m)}{(2a+c+d-m)^6}$$

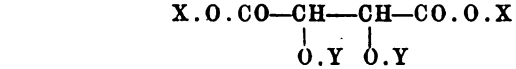
aufgestellt, deren Resultate in manchen Fällen mit den beobachteten übereinstimmen. Der Verfasser sucht die Abweichungen zu erklären, welche auftreten, wenn die substituirenden Massen *gleich* sind oder wenn sie eine sehr complicirte Structur besitzen. I. Alkohol, Aether, Aceton üben keinen oder nur geringen Einfluſs auf das Drehvermögen aus; II. Essigsäure, Schwefelkohlenstoff erhöhen, Chloroform, Jodmethyl, Aethylenbromid, Benzol, Ligroïn, Toluol deprimiren. Lösungen in den sub I. genannten Solventien haben normale Gefrierpunktserniedrigungen. Die sub II. aufgeführten geben zu *kleine* Werthe des Molekulargewichts.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 574—619. — [2]) Pharm. Post 38, 130. — [3]) J. Pharm. Chim. 1, 586—589. — [4]) J. pr. Chem. 51, 102—106. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 49—61. — [6]) Daselbst, S. 505—512. — [7]) Ann. chim. phys. 4, 235—271.

Digitized by Google

Erklärungsversuche mittelst Hypothese einer Dissociation. Die Messungen des Drehvermögens von früheren Autoren und die vom Verfasser herrührenden umfassen folgende Derivate:



X	Y	X	Y
CH_3	H	CH_3	$CO.C_2H_5$
C_2H_5	H	C_2H_5	$CO.C_2H_5$
C_3H_7	H	$i\text{-}C_4H_9$	$CO.C_2H_5$
$i\text{-}C_3H_7$	H	C_3H_7	$CO.C_3H_7$
$i\text{-}C_4H_9$	H	CH_3	$CO.C_4H_9$
C_3H_7	C_2H_7	CH_3	$CO.C_7H_{15}$
CH_3	C_5H_{11}	C_3H_7	$CO.C_7H_{15}$
CH_3	$CO.CH_3$	CH_3	$CO.C_6H_5$
C_2H_5	$CO.CH_3$	C_2H_5	$CO.C_6H_5$
C_3H_7	$CO.CH_3$	C_2H_5	$CO.CH_2.C_6H_5$
C_4H_9	$CO.CH_3$	C_3H_7	$CO.CH_2.C_6H_5$
$i\text{-}C_4H_9$	$CO.CH_3$		

Ph. A. Guye und J. Fayollat. Beitrag zum Studium der *Weinsäureäther* [1]). — Folgende Messungen liegen vor:

RO.CO.CH(OH).CH(OA).CO.OR

R	A	$[\alpha]_D$	R	A	$[\alpha]_D$
C_2H_5	H	$+5{,}25^0$	$i\text{-}C_4H_9$	H	$+11{,}8^0$
C_2H_5	CH_3CO	$+2{,}4$	$i\text{-}C_4H_9$	CH_3CO	$+7{,}8$
C_2H_5	C_2H_5CO	$+2{,}3$	—	—	—
C_2H_5	C_3H_7CO	$+1{,}8$	$i\text{-}C_4H_9$	C_3H_7CO	$+9{,}7$
C_2H_5	C_6H_5CO	$+1{,}5$	$i\text{-}C_4H_9$	C_6H_5CO	$+11{,}5$

Aus den Theorien von Guye über den Einfluſs der substituirenden Gruppen auf das Drehvermögen werden Schlüsse gezogen, die wohl im Allgemeinen, aber *nicht numerisch* mit den Beobachtungen übereinstimmen. Die Theorie lieſs voraussehen, daſs der *Mono*benzoylweinsäureäthylester rechts drehen müsse, während ohne die räumlichen Vorstellungen anzunehmen gewesen wäre, daſs das Drehvermögen zwischen dem des Aethylester ($+5{,}25$) und dem des Dibenzoyläthylester ($-67{,}3^0$) hätte liegen, also negativ sein müssen.

[1]) Compt. rend. 120, 157—160; Bull. soc. chim. 13, 190—209.

Digitized by Google

Die Hauptausnahmen von dem Guye'schen Gesetz des Asymmetrriepoducts treten auf bei den cyklischen und bei den Halogen am asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen. P. Freundler glaubt[1]), dafs die Ausnahmen nicht vorhanden sind, wenn das Halogen nicht *direct* am asymmetrischen Kohlenstoff sitzt und discutirt die Ursachen, warum sich die Weinsäurederivate $\begin{matrix} Cl.CH_2.CO—CH.COOR \\ | \\ Cl.CH_2.CO—CH.COOR \end{matrix}$ wieder anormal verhalten (Anziehung zwischen Chlor und den R-gruppen).

Messungen: R = CH_3, Siedep. 187—190°, bei 14 mm; $[\alpha]_D = +3{,}5°$
= C_2H_5 „ 195—197 „ 12 „ $= +9{,}4$
= C_3H_7 „ 204—205 „ 15 „ $= +11{,}6$
= i-C_4H_9 „ 210—215 „ 13 „ $= +13{,}9$.

Einfluſs des Lösungsmittels für R = C_2H_5, und R = i-C_4H_9.

l-Chloräpfelsäurediäthylester, $C_2H_5O.CO.CHCl.CH(OH).COOC_2H_5$ (aus Weinsäureester), Siedep. 162 bis 165° bei 15 mm; $D_{4°}^{20} = 1{,}2543$, $[\alpha]_D = -8{,}05°$.

l-Bromäpfelsäurediäthylester, $C_2H_5O.CO.CHBr.CH(OH).COOC_2H_5$ (analog), Siedep. 165 bis 168° bei 12 bis 15 mm; $D_{4°}^{20} = 1{,}443$; $[\alpha]_D = -2{,}44°$. P. Walden[2]).

Le Bel[3]) weist darauf hin, dafs er schon früher als Walden ein actives Halogenderivat, nämlich das l-Chlorhydrin des d-Weinsäureäthylesters, erhalten hat.

Gerbsäure und Tannin.

Ueber das Drehungsvermögen der *Gerbsäure*. H. Schiff[4]). Speculationen über die Constitution des *Tannins* mit Beziehung zu der optischen Activität, die Tannin zeigen soll. Einprocentige Lösung von „Reintannin“ dreht ca. +1,50° (20° im 20 cm-Rohr). F. Günther[5]).

Kohlehydratgruppe.

Allgemeines.

L. Simon. Uebersicht der neueren Arbeiten über die Zuckerarten[6]).

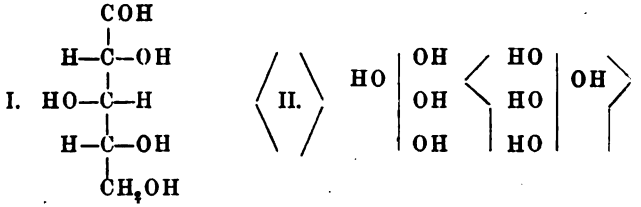
---

[1]) Bull. soc. chim. 13, 1055—1063. — [2]) Ber. 28, 1287. — [3]) Daselbst, S. 1923—1924. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, II, 437—442. — [5]) Ber. Pharmaceut.-Ges. 5, 297—299. — [6]) Monit. scientif. 9, I, 241—259, 332.

Digitized by Google

B. Tollens. Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. II [1]). — Enthält die Forschungsergebnisse der Jahre 1888 bis 1895 (nachgesehener und ergänzter Sonderabdruck des betreffenden Artikels aus Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie).

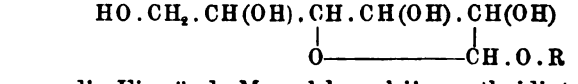
C. A. Lobry de Bruyn. Ueber eine bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlehydrate. — Die Hydroxylgruppen sollen in den Endpunkten und den Spitzen von Linien liegend gedacht werden, z. B. (I.); Spiegelbild davon (II.):



H. Trey. Experimentalbeitrag zur Birotation der Glucose [2]). — Bestimmung in alkoholischer Lösung. Methylalkohol $[\alpha]_D$ = Anfangswerth 110,52°, Endwerth 62,01°. Einfluſs des Wasserzusatzes. Aethylalkohollösungen zeigen ähnliches. Einfluſs von indifferenten Stoffen, die den Rückgang der Rotation in Methylalkohol verlangsamen (Diphenylamin, Naphtalin, Phenol, Succinimid, Harnstoff). Einfluſs von Säuren. Die Birotation wird nicht durch Bildung oder Zerfall von Hydraten hervorgerufen.

Von den Zuckerarten, deren Rotationsvermögen in wässriger Lösung schwankt, konnte Tanret [3]) bei Galactose, Isodulcit, Arabinose, Xylose und Maltose nur die β-Modification isoliren.

E. Fischer. Ueber die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen [4]). — Alkoholglucoside entstehen nicht nur bei Anwendung von concentrirter Salzsäure, sondern auch, wenn die alkoholische Lösung nur wenig (0,25 Proc.) HCl enthält. Dabei bilden sich α- und β-Methylglucoside und Dimethylacetale. Die Formel der Glucoside



wird gegen die Einwände Marchlewski's vertheidigt. Es wurden nach dem neuen Verfahren dargestellt: α- und β-Methyl-d-glucosid, auch durch Spaltung des Glucosedimethylacetals, wobei die α-Form überwiegt, ferner aus α-Aethylglucosid mit CH_3OH + wenig HCl.

[1]) Breslau, E. Trewendt, 1895. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 193—218. — [3]) Bull. soc. chim. 13, 625, 728. — [4]) Math.-natw. Mittheilungen, Berlin 1895, III, 133—155; Ber. 28, 1145—1167.

Digitized by Google

α- und β-Methyl-l-glucosid	Schmelzp.	112—113°
α-Methyl-i-glucosid	„	163—166
α-Aethylglucosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$, $[\alpha]_D = +150{,}6°$	Schmelzp.	113—114°
α-Methylgalactosid, $[\alpha]_D = +178{,}8—179{,}3°$ bei 20°		
β-Methylgalactosid, $[\alpha]_D = +2{,}6°$	„	173—175
Methylglucoheptosid, $[\alpha]_D = -74{,}6°$ bei 20°	„	167—169
β-Methylxylosid, $[\alpha]_D = -65{,}8°$ bei 20°	„	155—156
α-Methylxylosid, $[\alpha]_D = +153{,}2°$ bei 20°	„	89—91
Methylrhamnosid, $[\alpha]_D = -62{,}2°$ bei 20°	„	108—109
Methylsorbosid, $C_6H_{10}O_5 . CH_3$, $[\alpha]_D = -88{,}5°$ bei 20°	„	120—122

Methylfructosid wurde noch nicht krystallisirt erhalten.

Auch Ketone addiren sich:

Acetonrhamnosid, $C_9H_{16}O_5$, $[\alpha]_D = +17{,}4°$ bei 20°	Schmelzp.	90—91°
Arabinosediaceton, $C_{11}H_{18}O_5$, $[\alpha]_D = +5{,}4°$ „ „	„	41,5—43
α-Fructosediaceton, $C_{12}H_{20}O_6$, $[\alpha]_D = -161{,}3°$ bei 20°	„	119—120
β-Fructosediaceton, $[\alpha]_D = -33{,}7°$ bei 20°	„	97
Glucosediaceton, $C_{12}H_{20}O_6$, $[\alpha]_D = -18{,}5°$ bei 20°	„	107—108

Die drei letzten sind unzersetzt flüchtig, ersteres bei vermindertem Druck fast unzersetzt destillirbar. Die α-Derivate der Glucose werden nur von Hefenenzym, die β-Körper nur von Emulsin angegriffen. Letzteres spaltet β-Methylgalactosid, nicht die α-Form. Hefeinfus zersetzt Methylfructosid, Invertin spaltet dasselbe nicht. Glucose-, Fructosediaceton, die Derivate der Glucoheptose, der Rhamnose, Arabinose und Xylose werden weder von Hefeinfus noch von Invertin gespalten.

A. Speier. Ueber die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwerthigen Alkoholen[1]). — Erythrit, Arabit, Adonit nehmen 2 Mol., Sorbit, Mannit, α-Glucoheptit 3 Mol. Aceton auf. Dulcit giebt eine Diaceton-, Trimethylenglykol gar keine Verbindung. Die Acetonverbindungen werden theils durch Kochen mit Wasser, theils durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die Componenten gespalten.

	Schmelzp.	Siedep.
Diacetonerythrit, $C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$	56°	105—106° bei 29 mm
Diacetonarabit, $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$	Syrup	145—152 „ 23 „
Diacetonadonit, „	„	150—155 „ 17 „
Diacetondulcit, $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$	98°	193—195 „ 18 „
Triacetonsorbit, $C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$	45°	170—175 „ 25 „
α-Glucoheptit, $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_2$	Syrup	200—201 „ 24 „

C. Councler. Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten[2]). — *Dextrose* giebt bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas *Dextrose*phloroglucid, $C_{12}H_{12}O_6$, amorpher Niederschlag. Zersetzungspunkt gegen 200°.

[1]) Ber. 28, 2531—2534. — [2]) Daselbst, S. 24—28.

Digitized by Google

Mannosephloroglucid, $C_{36}H_{38}O_{18}$, ledergelbe Verbindung, bei 200° dunkler, bei 249° dunkelbraun werdend.

Galactosephloroglucid, $C_{36}H_{38}O_{18}$, ziegelrothes Pulver, bräunt sich bei 190°, zersetzt sich bei 210°.

Lävulosephloroglucid, $C_{36}H_{34}O_{17}$, blaugraues Pulver, zersetzt sich bei 250°.

Arabinosephloroglucid, $C_{11}H_{12}O_6$.

M. Schulz und B. Tollens. Ueber die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit Formaldehyd [1]).

Mannittriformal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$, Nadeln, Schmelzp. 227°, $[\alpha]_D = -103{,}87°$
Sorbittriformal, „ „ „ 206, „ $= -90{,}3$
Adonitdiformal, $C_5H_6O_5(CH_2)_2$, Nadelaggregate, Schmelzp. 145°, inactiv
Adonitdiformalbenzoat, $C_5H_7O_4(CH_2)_2 . O . CO . C_6H_5$, Schmelzp. 104°
Erythritdiformal, $C_4H_6O_4(CH_2)_2$, Nadeln, Schmelzp. 97—98°, inactiv
Pentaerythritdiformal, $C_5H_8O_4(CH_2)_2$, Schmelzp. 50°, inactiv

M. Apel und B. Tollens [2]):

Pentaerythritdibenzal, $C_5H_8O_4(C_7H_6)_2$, Schmelzp. 160°.

G. Tanret [3]) esterificirte die *Zucker* mit *Essigsäureanhydrid* und *Natriumacetat* bezw. *Chlorzink*. Der Einfluſs der beiden Condensationsmittel äuſsert sich folgendermaſsen: 1. Die beständigen Zucker wie die Inosite liefern dieselben Ester. 2. Die Saccharosen und Polysaccharosen geben mit Natriumacetat Ester, die bei der Verseifung die Ausgangszucker liefern; mit Chlorzink aber Ester der *Glucosen* (Hydratation). 3. Die *Glucosen* zeigen eine complicirtere Reaction. Beide Condensationsmittel lieferen drei verschiedene *Pentaacetate*:

α) Schmelzp. 130° . . . . $[\alpha]_D = +4°$
β) „ 82° . . . . $[\alpha]_D = +59°$
γ) „ 111° . . . . $[\alpha]_D = +101{,}75°$.

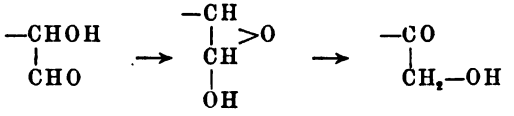
Verhalten der *Kohlehydrate*, gegen *Glyoxylsäure*. C. Böttinger [4]). — Betrifft Stärke, Rohrzucker, Glucose, Lävulose und Galaktose.

C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein. Einwirkung *verdünnter Alkalien* auf die Kohlehydrate I.[5]), die Zucker II.[6]). — *Glucose*. Die Activität nimmt nach der Auflösung in sehr verdünnten Alkalien bei 60 bis 65° rasch ab und verschwindet nach einiger Zeit. In der Nähe von 0° bleibt sie dann constant. Einfluſs von Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesiumoxyd, Soda,

[1]) Ann. Chem. 289, 20—35. — [2]) Daselbst, S. 34—35. — [3]) Compt. rend. 120, 194—197. — [4]) Arch. Pharm. 233, 287—295. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 156—165. — [6]) Daselbst, S. 203—216; Ber. 28, 3078—3082.

Digitized by Google

Kaliumcarbonat. Umwandlung durch Calciumhydroxyd bei 70° in Mannose, in Fructose. *Fructose* wird gleichfalls inactiv, Verwandlung in Glucose und Mannose. *Galactose* bildet sich hierbei nicht. Theoretisches über den Vorgang:



Verhalten der Zuckerarten gegen *alkalische Kupfer*lösung. J. Kjeldahl [1]).

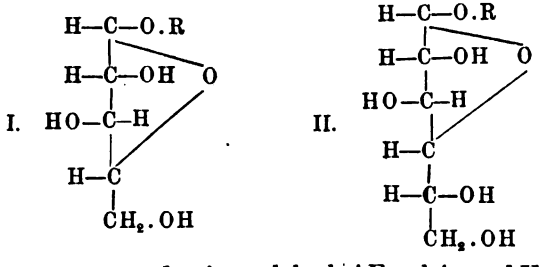
G. de Chalmot, Oxydation complexer Kohlehydrate [2]).

H. Ost. Die Bestimmung der Zuckerarten durch Kaliumkupfercarbonat [3]).

E. Prior. Ueber die Erklärung der Gährungerscheinungen. — Es wurde die Gesammtarbeitsleistung von 17 verschiedenen Heferassen gegen Bierwürze bestimmt [4]).

E. Salkowski. Bemerkungen über den bei der Autodigestion der Hefe entstehenden Zucker [5]).

E. Fischer. Ueber den Einfluſs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. III.[6]). — *Emulsin* nähert sich den Bierhefen, welche drei Aldosen verschiedener Configuration vergähren: Glucose, d-Mannose und d-Galactose. Indifferent gegen Emulsin und Hefenauszug sind die Methylderivate der Glucoheptose, Rhamnose, Arabinose, Xylose. Die Aehnlichkeit von Xylosiden (I.) und d-Glucosiden (II.):



lieſs Hydrolyse erwarten; da eine solche bei Emulsin und Hefeenzym nicht eintritt, muss die Configuration der d-Glucoside wesentlich durch das fett gedruckte asymmetrische Kohlenstoffatom beein-

[1]) Chemikerzeit. Rep. 19, 218. — [2]) Amer. chem. J. 17, 535—539. — [3]) Chemikerzeit. 19, 1784. — [4]) Forschungsber. über Lebensmittel und ihre Beziehungen z. Hygiene 2, 312—320. — [5]) Zeitschr. f. Biologie 32, 468—472. — [6]) Ber. 28, 1429—1438.

Digitized by Google

flufst sein. Methylsorbosid ist indifferent gegen Emulsin und Hefeinfus. Methylfructosid (Glucose ähnliche Configuration) wird durch Hefeenzym reichlich gespalten. Glucoseäthylmercaptal und Glucosemethylacetal werden durch verdünnte Säuren, aber nicht durch Emulsin und Hefeinfus gespalten. Die Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Configuration wird mithin durch die Structur beschränkt. Auch bei Polysacchariden, wo die Configurations- und Structurfragen verwickelter sind, äussern sich die Enzyme als specifische Reagentien auf bestimmte Atomgruppen im structur- und stereo-chemischen Sinne: Invertin für Rohrzucker; Maltase für Maltose; Lactase oder Emulsin für Milchzucker. Trehalose, indifferent gegen Invertin, spaltbar durch *Hefe*, durch Diastase, nicht durch Hefeinfus. Weitere theoretische Ausblicke auf die Erkenntnifs der Natur der Enzyme und specielle Beobachtungen über Enzyme der Bierhefe werden gegeben.

Der Enzymextract von Monilia candida hydrolysirt *Rohrzucker* nicht, wohl aber die Hefe selbst bei Gegenwart von anästhesirenden Mitteln. *Maltose* wird durch beide gespalten. Sacch. apiculatus vergährt Rohzucker nicht. E. Fischer und P. Lindner[1]).

E. Fischer und W. Niebel. Ueber das Verhalten der Polysaccharide gegen einige thierische Secrete und Organe[2]).

Specielle Fälle.

W. E. Stone. Nomenclatur der Pentosen und Pentosane[3]).

A. Stift. Pentosen und Pentosenbestimmung[4]).

Pentosen aus Kokosnufsschale, $[\alpha]_D = +64{,}8^0$, am anderen Tage $+18{,}3^0$, besteht hauptsächlich aus Xylose. Aufserdem fand sich Dextrose, $[\alpha]_D = +50{,}8^0$. R. W. Tromp de Haas und B. Tollens[5]).

Pentose aus Pektinstoffen. R. W. Tromp de Haas und B. Tollens[6]).

Pentose im Harn bei Diabetikern. E. Külz u. J. Vogel[7]).

Arabinose und Ammoniak: Product, Schmelzp. 124°. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leet[8]).

Arabinose. Einwirkung von rauchender Salpetersäure: Arabinotrioxyglutarsäureanhydrid. R. Bader[9]).

---

[1]) Ber. 28, 2034—2039. — [2]) Sitzungsberichte der pr. Akad. d. Wiss., vgl. Ref. Centralblatt 1896, I, 499—501. — [3]) Chem. News 71, 40. — [4]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 24, 290—294. — [5]) Ann. Chem. 286, 303—306. — [6]) Daselbst, S. 278—292. — [7]) Zeitschr. f. Biologie 32, 185—196. — [8]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 134. — [9]) Chemikerzeit. 19, 1851.

Digitized by Google

Arabinose. Chloral und Salzsäure erzeugen α-Arabinochloral, Schmelzp. 124°; Acetylderivat nicht krystallisirbar; Dibenzoylproduct, Schmelzp. 138°. β-Arabinochloral, Schmelzp. 183°, sublimirbar und im Vacuum destillirbar, $[\alpha]_D = -23{,}2°$ (2,92 g in 1 Liter Wasser). Triacetylderivat, Schmelzp. 92°; Dibenzoylderivat, Schmelzp. 138°. Tribenzoyl konnte nicht erhalten werden. Oxydation mit Permanganat: Säure, Schmelzp. 257°. Hanriot [1]).

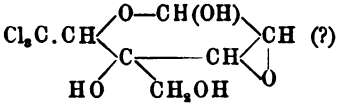
W. E. Stone. Die Kohlehydrate des Gummi von Acacia decurrens [2]). — Durch Hydrolyse konnte aus einem Galactoarabon ähnlichen Körper *Arabinose* und wahrscheinlich Galactose gewonnen werden.

Rhamnose und Ammoniak in Methylalkohol: Product $(C_6H_{13}O_4N)_2 + CH_3OH$, Schmelzp. 116°. Aethylalkoholderivat, Schmelzp. 60°. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent [3]).

Xylose und Ammoniak, $C_5H_{11}O_4N$, Schmelzp. 130°; $[\alpha]_D = +18{,}8°$. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent [4]).

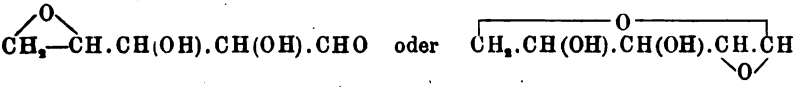
Xylose. Einwirkung von rauchender Salpetersäure: Xylotrioxyglutarsäure. R. Bader [5]).

Xylose. Chloral und Salzsäure lieferten Xylochloral, Schmelzpunkt 132°:



bei 14,6° löst Wasser 10,943:1000; $[\alpha]_D = -13{,}6°$. Acetylproduct krystallisirt schwer; Dibenzoylderivat. Hanriot [6]).

R. Bader. Ueber esterartige Verbindungen des Holzgummis und der Xylose [7]). — *Holzgummi*:



liefert Mono*acetyl*product, schwach bräunlich gefärbtes, amorphes Pulver; Diacetylholzgummi, sehr ähnlich dem vorigen. Mehr als zwei Acetyle lassen sich nicht einführen. *Benzoyl* liefs sich nur einmal einführen und lieferte das Monoproduct als krümelige, amorphe, nicht ganz rein erhaltene Masse. Salpetersäure erzeugte ein Gemisch von amorphen Salpetersäureestern. Bei der Acetylirung der *Xylose* wurde das *Tetraacetyl*product erhalten, Nadeln, Schmelzp. 126°, aufserdem Nebenproducte, darunter ein Oel von

[1]) Compt. rend. 120, 153. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 196. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 134. — [4]) Daselbst, S. 134. — [5]) Chemikerzeit. 19, 1851. — [6]) Compt. rend. 120, 154. — [7]) Chemikerzeit. 19, 55—56, 78—79.

Digitized by Google

betäubendem Terpentingeruch und ein Harz, Colophonium ähnlich riechend, $C_5H_6O_4(C_2H_3O)_2$ (letzteres nur einmal erhalten). Salpetersäure führt Xylose in Trioxyglutarsäureanhydrid über.

Gehalt verschiedener Holzarten an *Holzgummi*. J. Okamura [1]).

Quercit als Einschlufskrystalle in Curin. R. Böhm [2]).

Constitution der Glucoside und der *Glucose*. L. Marchlewski [3]). Vertheidigung gegen E. Fischer.

A. Levy. Die Multirotation der *Dextrose* [4]). — Auf Grund von theoretischen Ueberlegungen wird nach Aufstellung der Formel für die Umwandlungsconstante:

$$\frac{1}{t_2-t_1} \; log \; \frac{\beta_1-S}{\beta_2-S} = c$$

(S = constante Drehung, nach längerer Zeit erreicht; β_1 etc. die nach t_1 Minuten nach der Mischung beobachtete Drehung) und auf Grund von Messungen als Ursache des Drehungsrückganges mit Jacobi die allmähliche Bildung eines *Hydrates* in der Lösung angesehen.

C. Tanret. Ueber molekulare Modificationen der *Glucose*. — Aus gewöhnlicher Glucose (α), $[\alpha]_D = +106^0$ wurden folgende Modificationen gewonnen: β) $[\alpha]_D = +52{,}5^0$; γ) $[\alpha]_D = +22{,}5^0$. Darstellung, Löslichkeit, Umwandlungen. Die kryoskopische Untersuchung ergab das gleiche Molekulargewicht [5]).

Thermochemische Beziehungen. $\alpha \rightarrow \beta = -1{,}55$ Cal.; $\gamma \rightarrow \beta = -0{,}67$ Cal. Berthelot [6]).

Glucoseaceton, $C_6H_{10}O_6 : C(CH_3)_2$, farblose Nadeln, Schmelzp. 156 bis 157° (corr. 160 bis 161°); $[\alpha]_D = -11{,}0^0$ bei 20°. Darstellung und indifferentes Verhalten gegen Enzyme. E. Fischer [7]).

Dextrose. Einwirkung von Ammoniak, $C_6H_{12}O_6 . NH_3$, süfs schmeckende Krystallwarzen, $[\alpha]_D = +22$ bis $22{,}7^0$. Birotation nicht vorhanden. Eigenschaften, Gährung. W. E. Stone [8]).

d-Glucose. Ammoniakderivate. C. A. Lobry de Bruyn [9]). — d-Glucosamin, $C_6H_{13}O_5N$, Nadeln, Schmelzp. 127 bis 128° unter Zersetzung. Spaltungen.

Glucosazon aus Sumach und Vallonen. C. Böttinger [10]).

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 45, 437. — [2]) Abh. k. sächs. Ges. der Wissenschaft 22, 201—238. — [3]) Ber. 28, 1622—1623. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 301—324. — [5]) Compt. rend. 120, 1060—1062. — [6]) Daselbst, S. 1019—1023. — [7]) Ber. 28, 2496—2497. — [8]) Amer. Chem. J. 17, 191—196. — [9]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 93—105. — [10]) Arch. Pharm. 233, 125.

Digitized by Google

Nitrobenzhydrazidglucose, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.N:C_6H_{12}O_5$, in kaltem Wasser schwer löslich. Zersetzung durch Wasser, Benzaldehyd. A. Herzfeld [1]).

Glucosesemicarbazon. Versuch zu seiner Darstellung. A. und W. Herzfeld [2]).

Dextroseamidoguanidinchlorid, $[\alpha]_D = -15{,}8^0$, nicht $-8{,}94^0$, wie früher angegeben. H. Wolff [3]).

Traubenzucker im Blut. K. Miura [4]).

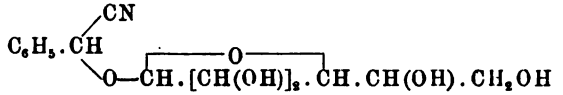
Th. Lohnstein. Ueber die densimetrische Bestimmung des Traubenzuckers im Harn [5]).

Glucose. Bestimmung der bei der alkoholischen Gährung entwickelten Wärme. A. Bouffard [6]).

Glucosebestimmung. F. Gàud [7]), E. Riegler [8]).

Einfluſs der *Glucose* auf die Zuckerverluste. H. C. Prinsen Geerligs [9]).

Mandelnitrilglucosid = Amygdonitrilglucosid,



lange Nadeln, Schmelzp. ca. 147 bis 149°, $[\alpha]_D = -26{,}85$. Aus Amygdalin und Brauereihefe (Frohbergtypus); Emulsin spaltet wie das Amygdalin. E. Fischer [10]).

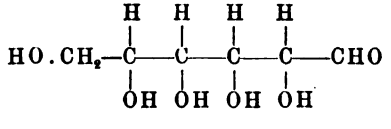
J. König und W. Karsch. Das Verhältniſs von Dextrose zu Lävulose im Süſswein und Honig und die Benutzung desselben zum Nachweis von Verfälschungen dieser Genuſsmittel [11]).

Mannose. Verfahren zur Darstellung. D. de Witt [12]).

Mannose giebt kein krystallisirbares Ammoniakderivat. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent [13]).

Triacetonmannit, $C_{15}H_{26}O_6$, farblose Prismen, Schmelzp. 68 bis 70°, $[\alpha]_D = +12{,}5$ bis 20°. E. Fischer [14]).

Galactose. Dieselbe kann nicht die Formel



[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 115. — [2]) Daselbst, S. 853. — [3]) Ber. **28**, 2615. — [4]) Zeitschr. f. Biologie **32**, 279—281. — [5]) Pflüger's Archiv **62**, 82—110. — [6]) Compt. rend. **121**, 357—360. — [7]) Rev. intern. falsific. **8**, 173. — [8]) Apoth.-Zeitg. **10**, 442—446. — [9]) Archief v. Sucherindustrie 1895. Ref. Chem. Centr. 1895, I, 191. — [10]) Ber. **28**, 1508—1511. — [11]) Zeitschr. anal. Chem. **34**, 1—18. — [12]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 794. — [13]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 149. — [14]) Ber. **28**, 1167.

Digitized by Google

besitzen, da bei der Oxydation der Galaheptonsäure (s. u.) *zwei optisch active* stereoisomere Heptanpentoldisäuren entstehen (s. u.).

E. Fischer[1]).

β-Galactose. $[\alpha]_D = +81{,}60^0$. *γ*-Form $[\alpha]_D < 53^0$. Umwandlungen. C. Tanret[2]).

Galactosaminammoniak, $C_6H_{10}O_6 . 2NH_3$, Schmelzp. 113 bis 114°. Galactosamin, $C_6H_{13}O_5N$, Schmelzp. 141°. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[3]).

Galactosamidoguanidinchlorid, rhombisch, verliert bei 125° im Vacuum $^1/_2 H_2O$, wässerige Lösung dreht rechts, Alkohollösung links. Sulfat, rhombisch, schwach rechtsdrehend. H. Wolff[4]).

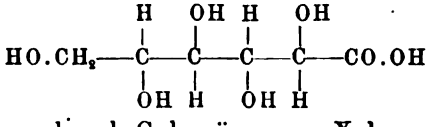
Galactonsäure. Chlorcalciumdiäthylester, $(C_6H_{11}O_7)_2(C_2H_5)_2 . CaCl_2$, liefert mit Acetylchlorid oder besser mit Acetanhydrid und Chlorzink Pentacetyldiäthylester, Schmelzp. 101 bis 102°; mit Ammoniak galactonsaures Calcium $(+5H_2O)$. — Galactonsäureamid, Schmelzp. 172 bis 173°; Anilid, Schmelzp. 210°.

E. Kohn[5]).

Lävulose und ihre Huminsubstanzen. B. Raymann und O. Sulc[6])

Isodulcit. *α*) Schmelzp. 110°; *β*) Schmelzp. 93°. C. Tanret[7]).

Idose.



l-Idonsäure, neben l-Gulonsäure aus Xylose und Blausäure. Syrup. Brucinsalz, Schmelzp. 185 bis 190°, Cadmiumsalz mit Cadmiumbromid, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$, Schmelzp. 205°; $[\alpha]_D = -3{,}25^0$ bei 20°. Phenylhydrazid. Theilweise Umlagerung mit Pyridin zu l-Gulonsäure (reciprok).

l-Idose reducirt Fehling'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe.

l-Idit, farbloser Syrup, als Tribenzalidit, $C_6H_8O_6(CHC_6H_5)_3$, Schmelzp. 219 bis 223° isolirt.

l-*Idozuckersäure*, Drehwerth über −100°. Ca-Cu-Salz.

d-*Idonsäure*, aus d-Gulonsäure und Pyridin; Brucinsalz, Schmelzp. 180 bis 185°; $CdBr_2$-Doppelsalz, $[\alpha]_D = -3{,}41^0$.

d-*Idose*, nicht vergährbar.

---

[1]) Ann. Chem. **288**, 139—157. — [2]) Bull. soc. chim. **15**, 5. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 134. — [4]) Ber. **28**, 2613. — [5]) Monatsh. Chem. **16**, 333—343. — [6]) Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. **19**, 765—771. — [7]) Bull. soc. chim. **13**, 625.

Digitized by Google

d-*Idit*; d-Idozuckersäure, Drehung über +100°. Cu-Salz. Die Namen sind von „idem" (derselbe molekulare Bau) abgeleitet. E. Fischer und J. W. Fay[1]).

Inosit. Scyllit und Phenose bezeichnet Monod[2]) als geometrische Isomere des Inosits. Quebrachit und Pinit sind Methylinosite.

Glucohepton giebt kein krystallisirbares Ammoniakderivat. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[3]).

Volemit. Heptit aus Lactarius volemus, Schmelzp. 140 bis 142° (Fischer 149 bis 152°); $[\alpha]_D = +1{,}99$ (Fischer 1,92). Acetylirung. Verbindung mit Acetaldehyd, Schmelzp. 190°, linksdrehend. E. Bourquelot[4]).

Galaheptonsäuren. Aus Galacton, Blausäure etc. entsteht das α-Galactonsäureamid, welches α-Galactonsäurelacton, Schmelzp. 142 bis 147° (corr. 151°), $[\alpha]_D = -52{,}2°$ bei 20°, liefert. Phenylhydrazid, Schmelzp. 220° (corr. 226°). α-Galahepton, farbloser Syrup, schwach linksdrehend, Frohberghefe vergährt nicht. Phenylhydrazon, Schmelzpunkt gegen 190 bis 200° (corr. 205°) unter Gasentwickelung. Drehwerth. Phenylosazon, gelbe Nadeln, Schmelzp. gegen 218° (corr. 224°) unter Zersetzung.

α-Galaheptit, farblose Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°, $[\alpha]_D = -4{,}35°$ bei 20° (Boraxlösung). Galaheptosecyanhydrin, Schmelzp. 144 bis 150°.

Galaoctonsäurelacton, Schmelzp. 220 bis 223°, $[\alpha]_D = +64°$ bei 20°; Phenylhydrazid, Schmelzp. gegen 230°.

Galaoctose, $C_8H_{16}O_8 + H_2O$, farblose Blättchen, Schmelzp. 109 bis 111°. H_2O ist fester als in anderen Zuckern gebunden; $[\alpha]_D > -40°$. Phenylhydrazon, Schmelzp. 200 bis 205°; Osazon, Schmelzp. 220 bis 225°.

Galaoctit, verfilzte Nadeln, Schmelzp. 224 bis 226°, fast geschmacklos, reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

β-Galaheptonsäure (aus den Mutterlaugen des α-Amids, s. o.). Säure und Lacton sind farblose Syrupe. Salze mit Cd, Ca, Ba, Pt; theilweise Umwandlung in α durch Pyridin; Phenylhydrazon, Schmelzp. 185°, linealförmige Krystalle, $[\alpha]_D = -6° 32'$ bei 20°.

β-Galahepton, $C_7H_{14}O_7$, dicke Säulen, Schmelzp. 190 bis 194° (Zers.). $[\alpha]_D = -22{,}5°$ bei 50°; nach 24 Stunden Birotation, $[\alpha]_D = -54{,}4°$ bei 20°.

---

[1]) Ber. 28, 1975—1983. — [2]) Stéréochimie, Paris 1895, S. 113. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 149. — [4]) J. Pharm. Chim. 2, 385—392.

Digitized by Google

Heptapentoldisäuren. α) Kiliani's Carboxygalactonsäure, $[\alpha]_D = +15{,}08^0$ bei 20^0; β) saurer Syrup, Ca-Salz + $2H_2O$. In salzsaurer Lösung dreht dasselbe nach rechts. E. Fischer[1]).

Rohrzucker.

Kryoskopische Beziehungen verdünnter Lösungen von Rohrzucker und Aethylalkohol. H. C. Jones[2]).

Rohrzucker. Einwirkung von Essigsäure und Salzäure. Angaben über die Inversion und die die Drehgröfse beeinflussenden Substanzen. H. A. Weber und W. M. Pherson[3]).

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen und über lösliche Kohlehydrate, die ihn begleiten[4]). — Unter letzteren wird die *Secalose*, $C_{18}H_{32}O_{16}$, (β-Lävulin) charakterisirt; kleine, durchsichtige Prismen, $[\alpha]_D = -28{,}9^0$ (11,1 Proc.; Wasser). Invertin liefert nicht Glucose. Säuren invertiren zu d-Fructose.

W. E. Stone und D. Lotz erklären den von Michaud und Tristan aus Agave Americana isolirten Zucker für Rohrzucker[5]).

Rohrzucker. Ueberführung in Citronensäure und in Weinsäure. T. L. Phipson[6]).

Citronensäure entsteht nicht auf dem von Phipson angegebenen Wege. A. B. Searle und A. R. Tankard[7]).

Rohrzuckerinversion durch Salze schwacher organischer Basen. J. Walker und E. Aston[8]).

Rohrzuckerinversion im Dünndarm. K. Miura[9]).

*Invertzucker*bestimmungen mittelst des Gooch'schen Tiegels. K. Komers und E. Petziwal[10]).

Rohrzucker. Notiz über Hydrolyse und Bestimmung. J. O'Sullivan[11]).

Saccharose, Bestimmung im Malz. E. Jalowetz[12]). Bestimmung in Gegenwart technischer Glucose. H. A. Weber und W. M. Pherson[13]).

Ueber die volumetrische *Zucker*bestimmung mit Kupferoxydammoniak. G. Peska[14]).

---

[1]) Ann. Chem. 288, 139—157. — [2]) Phil. Mag. 40, 383. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 320—327. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 511—555; 21, 108. — [5]) Amer. Chem. J. 17, 368. — [6]) Chem. News 72, 190—191. — [7]) Daselbst, S. 235. — [8]) Daselbst 71, 280; Chem. Soc. J. 67, 576. — [9]) Zeitschr. f. Biologie 32, 266—278. — [10]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. und Landw. 24, 294—299. — [11]) J. Soc. chem. Ind. 14, 555—556. — [12]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 208. — [13]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 312. — [14]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1895, S. 916—938.

Digitized by Google

Ueber die fractionirte Gährung des *Rohrzuckers* mit reinen Hefen. Hiepe[1]).

*Milchzucker*fabrikation. G. Zörn[2]).

Milchzucker. Zwei krystallinische Modificationen. β) $[\alpha]_D = +55^0$; γ) $[\alpha]_D = +34^0$. Tanret[3]).

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$. Bildungswärme des Krystallwassers: 6,2 bezw. 6,1 Cal. W. J. Jorissen und E. van de Stadt[4]).

Lactoseammoniak, $C_{12}H_{22}O_{11}.NH_3$, kleine Nadeln, leicht zersetzlich. Salze nicht darstellbar. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[5]).

*Milchzucker*amidoguanidinsulfat $+ 7H_2O$, schwach rechtsdrehend, -nitrat, Schmelzp. ca. 200° unter Zersetzung, rechtsdrehend. H. Wolff[6]).

Maltol. Krystallmessung (monosymmetrisch). H. Kiliani[7]).

Maltose aus Stärke mittelst Amylose. Effront[8]).

Maltose. Drehwerth $[\alpha]_D = -136{,}99$ bezw. 138,29° bei 20/4°. A. Herzfeld[9]).

Maltose. Specifisches Drehungsvermögen für alle Concentrationen von 2 bis 21 constant. Discussion der von verschiedenen Autoren ermittelten Werthe. $[\alpha]_D = +137{,}04^0$ bei 20°. H. Ost[10]).

Octacetylmaltose, Schmelzp. 156 bis 157° (Ling und Baker 158 bis 159°). Die Differenz im Drehwerthe beruht auf dem Einflufs des Lösungsmittels. Messungen in Benzollösung, Chloroform und Alkohol. A. Herzfeld[11]).

Octacetylmaltose. A. R. Ling und J. L. Baker[12]) constatiren, dafs Herzfeld's Angaben mit den ihrigen übereinstimmen. Der Rimbach'sche Factor scheint je nach Art des Lösungsmittels und der Concentration für Octacetylmaltose zu variiren.

Maltosamin, $C_{12}H_{20}O_{10}.NH_3$, Schmelzp. 165°. C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[13]).

Maltose und ihre alkoholische Gährung. Historischer Ueberblick über die Chemie der Enzyme. E. Bourquelot[14]).

Maltose. Charakterisirung des invertirenden Enzyms der Hefeglycase und des Hydrolisationsprocesses. C. J. Lintner und E. Kröber[15]).

---

[1]) Wochenschr. f. Brauereien 1895, S. 983—985. — [2]) Milchzeitg. 24, 481—483. — [3]) Bull. soc. chim. 13, 625. — [4]) J. pr. Chem. 51, 102—106. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 134. — [6]) Ber. 28, 2614. — [7]) Daselbst, S. 34. — [8]) Compt. rend. 120, 1281—1283. — [9]) Ber. 28, 440—443. — [10]) Chemikerzeit. 19, 1727—1728. — [11]) Ber. 28. 440—443. — [12]) Daselbst, S. 1019—1021. — [13]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 134. — [14]) J. Pharm. Chim. 2, 97—105. — [15]) Ber. 28, 1050—1056.

Digitized by Google

Maltose- und Dextrose-Bestimmung. R. Kusserow [1]).

Isomaltose. Gegenüber Ost betont E. Fischer [2]), dafs die synthetische Isomaltose sich gegen Bierhefe ganz scharf von dem natürlichen Disaccharid unterscheidet. Reinigung der Isomaltose, Schmelzp. 158°, $[\alpha]_D = +7°$ (Auer-Licht). Die synthetische Isomaltose ist von allen bekannten Disacchariden verschieden.

Isomaltose ist keine einfache Verbindung. H. T. Brown und G. H. Morris [3]); vgl. C. J. Lintner [4]).

Isomaltose soll bei der unvollständigen Hydrolyse der Stärke nicht entstehen. C. Ulrich [5]).

Isomaltose. Ueber die Nichtexistenz in den Stärkeumwandlungsproducten. E. Jalowetz [6]).

Isomaltose, α-Form wird sowohl durch Hefe Saaz als durch Hefe Frohberg vergohren, β-Form nur durch letztere. Darstellung der β-Form. Osazon, Schmelzp. 151 bis 153°, stimmt mit dem Isomaltosazon überein. C. J. Lintner [7]).

Melibiose wird nicht durch die Enzyme der Oberhefe, wohl aber durch die der Unterhefe in Glucose und Galactose gespalten. Bestandtheile der Unterhefe. A. Bau [8]).

Raffinose. Bildungswärme des Krystallwassers: 16,0 bezw. 18,1 (17,74) Cal. W. J. Jorissen und E. van de Stadt [9]).

Ueber zwei aus *Polyporus*arten darstellbare Kohlehydrate:

Paraisodextran, schneeweifs, amorph, $[\alpha]_D = +240°$ (4 proc. in 5 proc. NaOH). Hydrolyse liefert d-Glucose.

Pachymose, $C_{30}H_{48}O_{38}$ (Pellet), weifs, amorph. 4 proc. Lösung inactiv. Hydrolyse giebt d-Glucose. E. Winterstein [10]).

Cellulose. Discussion der Analysenwerthe und Classificationsversuche. E. Schulze [11]).

Beiträge zur Chemie der *Cellulose.* C. F. Crofs, E. J. Bevan und C. Beadle [12]).

Celluloseacetal. Fabrikation. C. F. Crofs und E. J. Bevan [13]).

Oxycellulose. R. W. Tromp de Haas und B. Tollens [14]).

Chemie der *Lignocellulosen*; ein neuer Typus. W. C. Hanock und O. W. Dahl [15]).

---

[1]) Wochenschr. f. Brauereien 12, 574—575. — [2]) Ber. 28, 3024—3028. — [3]) Chem. News 72, 45—46; Chem. Soc. J. 67, 709. — [4]) Zeitschr. f. ges. Brauw. 18, 233. — [5]) Chemikerzeit. 19, 1523—1524. — [6]) Daselbst, S. 2003. — [7]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 18, 173—174. — [8]) Chemikerzeit. 19, 1873. — [9]) Journ. pr. Chem. 51, 102—106. — [10]) Ber. 28, 774—777. — [11]) Chemikerzeit. 19, 1465—1467. — [12]) Chem. News 71, 121; Chem. Soc. J. 67, 433—452. — [13]) Engl. Patent 9676; Ref. Chem. Centr. 1895, II, 268. — [14]) Ann. Chem. 286, 296—302. — [15]) Chem. News 72, 16—18; Ber. 28, 1558.

Digitized by Google

Einwirkung von Salpetersäure auf die *Lignocellulosen.* E. C. C. Baly und J. C. Chorley[1]).

Studien über *Stärke.* Bestimmung. Isomaltose; Condensation von Glucose durch Salzsäure. H. Ost[2]).

Stärke, Abbau durch Oxalsäure. — Der Unterschied gegenüber der Spaltung durch Diastase besteht hauptsächlich darin, dafs zuletzt Dextrose statt Maltose auftritt. Für die beiden Erythrodextrine, $(C_{12}O_{20}O_{10})_9 + H_2O$, wurde $[\alpha]_D = +194^0$ gefunden. C. J. Lintner und D. Düll[3]).

Erythrodextrin aus Stärke durch Diastase. $[\alpha]_D =$ ca. $+170^0$, giebt mit Diastase Glucose und *Maltose.* Neue Derivate, unter anderen *Metamaltose.* Die Isomeren der Maltose durch Diastase in Maltose überzuführen, gelang im Gegensatz zu Lintner nicht. H. Mittelmeier[4]).

Bei der Einwirkung von Diastase auf *Stärke* entstand eine Substanz, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $[\alpha]_D = 143^0$, die sehr hygroskopisch war und im Allgemeinen gleiche Eigenschaften wie die Isomaltose von Lintner und Düll[5]) besafs. Die mikroskopische Untersuchung zeigte Krystalle, die denen der Maltose ähnlich waren. Angaben über *Dextrin*, $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$, über eine *Triose*, $C_{18}H_{32}O_{16}$. A. R. Ling und J. L. Baker[6]).

Kritische Uebersicht über die Saccharification der *Stärke.* E. Duclaux[7]).

Stärke, *Dextrin* und *Maltose.* Kritische Uebersicht der Invertirungstheorien (Payen, Musculus) und Entwicklung neuer Theorien. E. Duclaux[8]).

Einwirkung von Diastase auf *Stärke.* Natur von Lintner's Isomaltose. A. R. Ling und J. L. Baker[9]).

Ueber die dextrinartigen Abbauproducte der *Stärke.* — Betrifft Amylodextrin, $(C_6H_{10}O_5)_8$, Erythrodextrin und Achrodextrin. K. Bülow[10]).

Terpene und Campher.

Allgemeines.

Aus den Berichten von Schimmel u. Co.[11]) sind verschiedene Daten über das Drehungsvermögen von Pflanzenölen zu ent-

[1]) Ber. **28**, 922—927; Chem. News **71**, 226—228. — [2]) Chemikerzeit. **19**, 1501—1507. — [3]) Ber. **28**, 1522—1531. — [4]) Wochenschr. f. Brauw. **18**, 480—482. — [5]) Ber. **26**, 2538. — [6]) Chem. News **71**, 71—72; Chem. Soc. J. **67**, 212—215. — [7]) Ann. Inst. Pasteur **9**, 36—64. — [8]) Daselbst, S. 214—225. — [9]) Chem. News **72**, 45—46; Chem. Soc. J. **67**, 702, 739. — [10]) Pflüger's Archiv **62**, 131—155. — [11]) Leipzig, April und October, 1895.

Digitized by Google

nehmen: Calmuswurzel-, Estragonkraut-, Citronen-, Fichtennadelöl, Réumöl, Hopfen-, Pfefferminzöl, Spanisch Hopfenöl, Peucedonumöl, Oel von Nigella sativa, Cedroöl, Heracleum-, Kümmel-, Rainfarn-, Sadebaum-, Wachholderbeer-, Zimmt-, Chios-, Terpentin-, Melissen-, Petersilien-, Sellerie-, Silaus-, Eucalyptusöl.

Schimmel u. Co. [1]). Ueber den Einfluſs der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Citronen- und Pomeranzenöles.

Ed. Gildemeister. Beiträge zur Kenntniſs der ätherischen Oele [2]). — I. Limettöl enthält *Phellandren* (?) und *Limonen*, *Linalool*, Siedep. 88,3 bis 89,5° bei 13 mm; 198 bis 200° bei 760 mm; $[\alpha]_D = -20° 7'$; Linalylacetat. II. Smyrnaer Origanusöl: u. a. *Linalool*, $[\alpha]_D = -18° 18'$.

E. Hirschsohn. Oleum origani cretic. *Cineol* mittelst der Jodolreaction nachzuweisen, gelang in keiner der untersuchten Arten [3]). Oleum origani vulgaris [4]). Ol. Patchouly, Rosmarini [5]), Salviae [6]). Oleum Saturejae, Serpylli, Thymi [7]).

Oliviéro. Untersuchung über das ätherische Oel der wilden Baldrianwurzel [8]). — Enthält unter anderem *l-Pinen*, *l-Camphen*, *l-Limonen*, *Borneol*, Siedep. 213 bis 224°, $[\alpha]_D = -36$ bis 36,40°, *Terpineol*, *Sesquiterpen*, $[\alpha]_D = -9{,}20°$. Isolirt wurde ferner aus dem verseiften Oel ein mit *Terpin* isomerer Alkohol, $C_{10}H_{20}O_2$, Schmelzp. 132°, $[\alpha]_D = -96°$.

Lavendel- und Spieköl. Vergleich der von Massol, Buignet und Bruylants beobachteten Dichten und Drehungsgröfsen [9]).

A. Reychler. Canangaöl [10]). — Enthält unter anderem *Linalol*.

J. Trapp [11]). Oleum aeth. Ledi palustris.

A. C. Chapman. Aetherische Oele des Hopfens [12]).

Convolvulaceenharze. Enthalten unter anderem *Turpethinsäure*, Schmelzp. 168°, $[\alpha]_D = -37{,}49°$. *Purginsäure*, *Convolvulinsäure*, Schmelzp. 175°, $[\alpha]_D = -45{,}30°$. N. Kromer [13]).

A. Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe IX [14]). — d-Caron, $[\alpha]_D = +173{,}8°$; l-Caron aus Krauseminzöl:

	d- und l-	i-	
Oxim	72°	93°	Schmelzp.
Semicarbazid	162—163°	153—156°	

[1]) Aprilbericht 1895, S. 31. — [2]) Arch. Pharm. **233**, 174—189. — [3]) Pharm. Zeitschr. f. Ruſsland **34**, 65—69. — [4]) Daselbst, S. 81—87. — [5]) Daselbst, S. 97—102. — [6]) Daselbst, S. 130—135. — [7]) Daselbst, S. 145—151. — [8]) Bull. soc. chim. **13**, 917—926. — [9]) J. Pharm. Chim. 1895, S. 49. — [10]) Bull. soc. chim. **13**, 140—152. — [11]) Pharm. Zeitschr. f. Ruſsland **34**, 661—662. — [12]) Chem. Soc. J. **67**, 54—63. — [13]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. **49**, 520—526. — [14]) Ber. **28**, 639—652.

Digitized by Google

l-Carvon in l-Dihydrocarvon und dieses in *l-Caron* verwandelt, $[\alpha]_D = -169{,}5^0$. Oxime von d- und l-Caron flüssig. r-Oxim, lange Prismen, Schmelzp. 97—99°. Semicarbazide: l- und d-, lange Nadeln, Schmelzp. 167 bis 169°; r- kleine, schiefe Prismen, Schmelzp. 178°.

Specielle Angaben über *d-Bisnitrosocaron*, farblose, sechsseitige Tafeln, Schmelzp. 112 bis 118° (Zers.); i-Form, Schmelzp. 145°. Caronbisnitrosyl, Caronbisnitrosylsäure, Schmelzp. 77 bis 78°. Caronbisnitrin, $C_{20}H_{32}O_2N_2$, Schmelzp. 120 bis 130°. Caronbisnitroson, $C_{20}H_{32}O_4N_2$.

Nitrosomenthon hat die doppelte Formel.

Nitrosocarveol, Schmelzpunkt 133°, Nitrosodihydroeucarvon, Schmelzp. 121 bis 124°, gehören offenbar auch zu den Bisnitrosoverbindungen.

Nitrosopinen giebt mit Salzsäure Hydroxylamin und Carvacrol.

Pinennitrosochlorid, Limonennitrosochlorid sind bimere Nitrosylderivate. Classification und Charakteristik der Bisnitrosylverbindungen.

Specielle Fälle.

I. Offene Ketten.

Myrcen, $C_{10}H_{16}$, aus Bay-Oel, Siedep. 67 bis 68° (bei 20 mm), d^{15^0} 0,8023 (niedriger als das aller bekannten Terpene). Enthält eine *offene* Kette mit drei Doppelbindungen, leicht polymerisirend. Schimmel u. Co.[1]).

Linalool im Smyrnaer Origanusöl. Schimmel u. Co.[2]).

Abbau des *Geraniols* und *Linalools*. Constitution des Linalools (I.) und Geraniols (II.):

I. $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH:CH_2$
II. $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.OH.$

Identificirung des Linalools mit Lavendol, Nerolol, Aurantiol, Licareol. F. Tiemann und F. W. Krüger[3]).

Umwandlung von *d-* und *l-Linalool* und *Geraniol* in Terpinhydrat. Letzteres, Schmelzp. 117 bis 118°, ist inactiv. Constitutionserörterung. F. Tiemann und R. Schmidt[4]).

Citral im Bay-Oel. Schimmel u. Co.[5]).

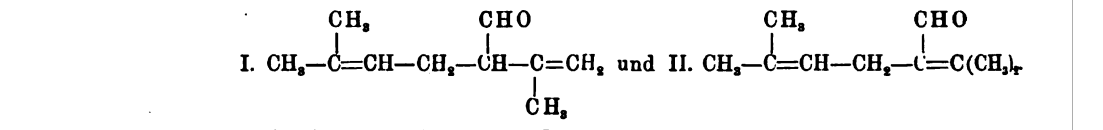
---

[1]) Aprilbericht 1895, S. 12. — [2]) Daselbst, S. 68. — [3]) Ber. 28, 2126—2137. — [4]) Daselbst, S. 2137—2140. — [5]) Aprilbericht 1895, S. 14.

Digitized by Google

Citralsemicarbazone. Zwei Formen, Schmelzp. 150° und 160°. Naschold[1]).

Lemongrasöl. Enthält zwei Aldehyde:



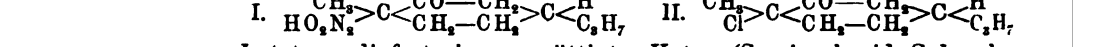
I. Siedep. 107 bis 110°; II. Siedep. 110 bis 112° bei 10 mm, die als Semicarbazone getrennt werden: a) Schmelzp. 171°; b) Schmelzp. 160°; c) Schmelzp. 135°. Ph. Barbier und L. Bouveault[2]).

Synthese des *Methylheptenons.* F. Tiemann und P. Krüger[3]). — Das natürliche mufs die Formel $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CO.CH_3$ haben, was durch Abbau bewiesen wird. F. Tiemann und F. W. Semmler[4]).

II. Cyklische Terpene.

Caron: Constitution. A. v. Baeyer (XI. vorläufige Mittheilung über Ortsbestimmungen in der Terpinreihe)[5]).

Bisnitrosotetrahydrocarvon giebt mit alkoholischer Salzsäure Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure (I.) und Monochlortetrahydrocarvon (II.):



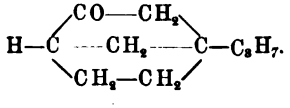
Letzteres liefert ein ungesättigtes Keton (Semicarbazid, Schmelzp. 224°), das nicht identisch ist mit Carvatanaceton.

Constitution des Hydrobromids des Dihydrocarvons.

Spaltung verschiedener Bisnitrosoderivate.

Dichlortetrahydrocarvon, farblose Nadeln, Schmelzp. 42°, und Tafeln, Schmelzp. 68 bis 70°.

Bisnitrosocaron (aus d-Carvon) und HBr geben ein Dibromtetrahydrocarvon, Prismen, Schmelzp. 68 bis 70°. Isomeres, anscheinend achteckige Tafeln, Schmelzp. 98 bis 100°, aus i-Carvon. Identificirungen dieser mit den Producten aus Bisnitrosohydrocarvonhydrochlorid bezw. -hydrobromid und mit Wallachs Derivaten aus Dihydrocarvon + HBr und Br. Für das *Caron* wird folgende Formel begründet:



[1]) Ber. 28, 1957. — [2]) Compt. rend. 121, 1159. — [3]) Ber. 28, 2115—2126. — [4]) Daselbst, S. 2126. — [5]) Daselbst, S. 1586—1603.

Digitized by Google

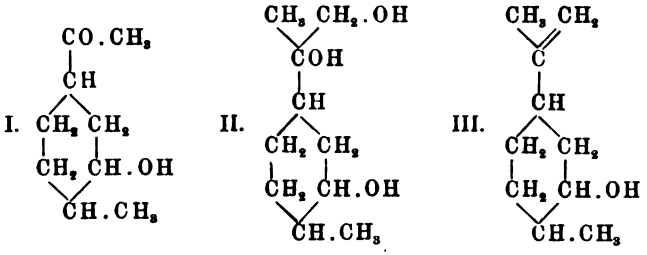
d-Carvon. Amylformiat und Natrium erzeugen in mangelhafter Ausbeute Oxymethylencarvon, $(C_{10}H_{12}O)=CH.OH$, Siedep. 132° bei 12 mm, verharzt sehr leicht. Discussion der Carvonconstitution. O. Wallach[1]).

Hydrocarvon liefert ein flüssiges Oxymethylenderivat, Siedep. 115° bei 15 mm. Derselbe.

Bihydrocarvon. Oxydationsproducte: Ketoglycol, $C_{10}H_{18}O_3$, Siedep. 200° bei 100 mm, Schmelzp. 115 bis 120°. Oxim, Schmelzp. 202°; Semicarbazon, Schmelzp. 187°. Keton, Siedep. 220°, Semicarbazon, Schmelzp. 206°. Ferner $C_9H_{10}O_2$, Oxim, Schmelzp. 195°; Semicarbazon, Schmelzp. 203 bis 204°, identisch mit dem von Tiemann und Semmler erhaltenen Abbauproduct des Hydrocarvons. Constitutionsdiscussion. O. Wallach[2]).

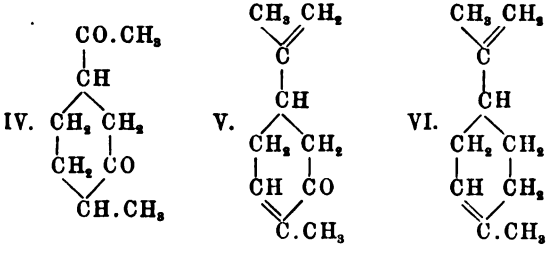
Abbau des *Dihydrocarveols* und *Limonens.* F. Tiemann und F. W. Semmler[3]).

Methyl-1-äthylon-4-cyklohexanol-6 (I.), Schmelzp. 58 bis 59°, aus $C_{10}H_{20}O_3$ (II.) [aus Dihydrocarveol (III.)]. Oxim (wahrscheinlich zwei Stereoisomere), Schmelzp. 128°.



Abbau des *Dihydrocarvons* giebt Diketon (IV.), Siedep. 152 bis 160° bei 22 mm. Zwei Dioxime, Schmelzp. 197 bis 198° und Schmelzp. 175 bis 176°.

Abbau der Carvons (V.), Limonens (VI.). Constitutionen:



[1]) Ber. 28, 31. — [2]) Daselbst, S. 2703—2707. — [3]) Daselbst, S. 2141—2150.

Digitized by Google

Carvatanaceton (Siedep. 228 bis 229°) giebt Semicarbazon, Schmelzp. 177 bis 178°, Reduction liefert Tetrahydrocarveol.

Dihydrocarvonsemicarbazon, Schmelzp. 189 bis 191°, daraus noch eine höher schmelzende Verbindung isolirt.

Carvenonsemicarbazone, α) Schmelzp. 200 bis 201°; β) Schmelzp. 153 bis 154°. Beide geben das gleiche Carvenon.

Tetrahydrocarvon liefert ein Menthon, $C_{10}H_{18}O$, das zwei Semicarbazone, Schmelzp. 173 bis 174° und 135 bis 140° (?), giebt.

Tabellarische Uebersicht von sechs isomeren Camphern. Constitutionsbetrachtungen und Discussion der Oxim- und Semicarbazonisomerie. O. Wallach [1]).

Gebromte Derivate der *Carvonreihe* O. Wallach. (34. Abhandlung über Terpene und ätherische Oele) [2]):

Carvontribromid, $C_{10}H_{14}O.BrH.Br_2$, aus i-Carvon, monoklin, Schmelzp. 74 bis 76° (Krystallmessung).

Tetrabromid, $C_{10}H_{14}OBr_4$, aus d- und l-Carvon, rhombisch, Schmelzp. 120 bis 122° (Krystallmessung).

i-Tetrabromid, durch Vermischen der Lösungen der vorigen, monoklin, Schmelzp. 107 bis 109° (Krystallmessung).

α-Pentabromid, $C_{10}H_{13}BrOBr_4$, α) monoklin (Messung), Schmelzp. 142 bis 143°, aus d- und l-Carvon; i-Carvon durch Vermischen der vorigen in Lösung, Schmelzp. 124 bis 126°.

β-Pentabromid aus d-Tetrabromid, Schmelzp. 86 bis 87°.

„ „ l- „ „ 86 bis 87°.

r-Pentabromid aus vorigen, Schmelzp. 96 bis 98°.

Reactionen sämmtlicher obigen Bromkörper.

Dibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$, aus Dihydrocarvon, d- und l-, Schmelzp. 69 bis 70°; r-, Schmelzp. 96 bis 97° (Krystallmessung).

Tribromid, $C_{10}H_{15}OBr_3$, aus Dihydrocarvon, d- und l-, Schmelzp. 88 bis 89° (Krystallmessung); r-, Schmelzp. 65° (Krystallmessung).

Dibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$, aus Trihydroxycymol (aus Terpineol), identisch mit dem r-Dihydrocarvonderivat.

Beziehungen von Bihydrocarvon zu Carvenon, von Thujon, Isothujon, Hydracarvon, Carvenon besonders mit Rücksicht auf die anormale Molekularrefraction. —

*Limonen*nitrosochloride. Molekulargewichtsbestimmungen. O. Wallach [3]).

*Limonen*formeldiscussion. F. W. Semmler [4]).

Menthomenthen, Siedep. 167,5 bis 168,5°, aus Menthylchlorid,

[1]) Ber. 28, 1955—1967. — [2]) Ann. Chem. 286, 119—143; vergl. Ber. 28, 1474. — [3]) Ber. 28, 1308—1315. — [4]) Daselbst, S. 2190.

Digitized by Google

Siedep. 87,5 bis 90° bei 13 mm. Einwirkung von Bromwasserstoff: Bromid identificirt mit dem aus Menthol und aus Menthen von Baeyer erhaltenen. J. Kondakow[1]).

Menthol hält keine Schmelzwärme zurück. L. Bruner[2]).

Menthenglycol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$. *Zwei* Formen: flüssig und krystallinisch.

Ketonalkohol, $C_{10}H_{17}O.OH$, Siedepunkt 104,5 bis 105,5° bei 13,5 mm; $[\alpha]_D = -1°35'$ und saure Producte durch Oxydation von *Menthen* mit Kaliumpermanganat.

Menthan, $C_{10}H_{20}$, aus Menthol und Schwefelsäure. Daneben unter anderen Producten $C_{20}H_{36}$. S. Tolloczko[3]).

Menthon. Nitrirung: Nitromenthon, $C_{10}H_{17}O.NO_2$, Siedep. 135 bis 140° bei 15°. $CH_3—CH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO_2\\C_3H_7\end{matrix}$. Einwirkung von Natriumalkoholat. Reduction. Konowalow[4]).

Bisnitrosomenthon, Darstellung und Spaltung zu Monochlormenthon: $CH_3—CH<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}Cl\\C_3H_7\end{matrix}$, das nicht identisch ist mit Wallach's Hydrochlorpulegon. A. v. Baeyer[5]).

l-Phellandren aus Bay-Oel. Schimmel u. Co.[6]).

Phellandren. O. Wallach und A. Herbig (35. Abhandlung über Terpene und ätherische Oele)[7]).

Phellandrennitrit, weifse, haltbare Krystalle, Schmelzp. 105°. Spaltung durch Alkali. Reduction.

Hydrocarvon, Siedep. 90 bis 100° bei 15 mm; Oxim, Schmelzp. 97 bis 99°; Semicarbazon, Schmelzp. 185 bis 187°.

Hydrocarveol, Siedep. 100 bis 104° bei 12 mm.

Base, $C_{10}H_{19}NH_2$, Siedep. 210 bis 212°. Chlorhydrat, Acetyl-, Harnstoff-, Phenylharnstoffderivat.

Die hier erhaltenen hydrirten Derivate der *Carvon*reihe sind die activen Modificationen der früher beschriebenen inactiven Körper, welche sich durch Vereinigung der R- und L-Verbindungen erzeugen lassen.

Constitutionserörterung: *Phellandren* und *Carvenon* besitzen dieselbe Atomgruppirung.

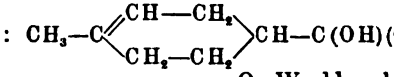
Pulegon. O. Wallach (36. Abhandlung über Terpene und ätherische Oele)[8]). Hydrolytische Spaltung. *Pulegonamin*. Umwandlungsproduct des Pulegons. Discussion der Constitution (Semmler): $CH_3—CH<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C=C(CH_3)_2$.

---

[1]) Ber. 28, 1618. — [2]) Compt. rend. 120, 915. — [3]) Chemikerzeit. Rep. 1895, 13. — [4]) Compt. rend. 121, 652—653. — [5]) Ber. 28, 1586. — [6]) Aprilbericht 1895, S. 13. — [7]) Ann. Chem. 287, 371—384. — [8]) Daselbst 289, 337—361.

Digitized by Google

Beiträge zur Geschichte des *Pulegons* $[\alpha]_D = +22{,}94$. Semicarbazid, Schmelzp. 172°. Hydrochlorpulegon, rhombische Krystalle, Schmelzp. 24 bis 25°. Nitrosopulegon (Bisnitrosylderivat), Krystalle, die sich beim Umkrystallisiren zersetzten. A. Baeyer und F. Henrich[1]).

Terpineol. Constitution:  O. Wallach[2]).

Annahme dieser Formel für das feste Terpineol. F. Tiemann und F. W. Semmler[3]).

d-Terpinol, Siedep. 215°, Geruch nach Maiblumen und Flieder, aus d-Limonenmonochlorhydrat. F. W. Semmler[4]).

Derivate des $\Delta^{4,8}$-*Terpenols* (XII. vorläufige Mittheilung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe). A. Baeyer und F. Blau[5]).

Bromterpen; Nitrosobromid des Bromterpens, des Terpenolacetats. Körper: $C_{10}H_{20}Br_3ON$, Schmelzp. 182 bis 184°; Base: $C_{10}H_{18}OBrN$; $C_{10}H_{17}BrO_2N_2$; $C_{10}H_{20}ClBr_2ON$. Trioxyterpen. Dipententetrabromid.

Oxydation von *Terpin*, Terpinhydrat und Terpineol. F. Tiemann und R. Schmidt[6]).

Thujon giebt mit Natrium und Amylformiat in ausgezeichneter Ausbeute Oxymethylenthujon, Siedep. 115 bis 118° bei 16 mm; Schmelzp. ca. 41°, verschmiert beim Liegen an der Luft. Structurbesprechung. O. Wallach[7]).

Isothujonsemicarbazone, Schmelzp. früher 184 bis 192°, neu daraus isolirt: α) Schmelzp. 208 bis 209° und β) Schmelzp. 184 bis 185°. Beide geben Isothujon und ein Oxim, Schmelzp. 119°.

Thujamenthonsemicarbazon, Schmelzp. 179°; liefert Thujamenthon, Siedep. 208 bis 209°, optisch inactiv.

Thujamenthonoxim, Schmelzp. 95 bis 96°, giebt mit PCl_5 ein neues Oxim, Nadeln, Schmelzp. 113 bis 114°; wird beim Stehen in das vorige zurückverwandelt. O. Wallach[8]).

Ueber *Thujon* O. Wallach, O. Scharfenberg und J. T. Conroy (33. Abhandlung über Terpene und ätherische Oele)[9]).

Vorkommen. Oxime, $C_{10}H_{16}NOH$. 1. Schmelzp. 90°, monoklin, schwach rechtsdrehend; 2. Schmelzp. 119 bis 120°, inactiv.

---

[1]) Ber. 28, 652—654. — [2]) Daselbst, S. 1773—1777. — [3]) Daselbst, S. 1778—1781. — [4]) Daselbst, S. 2189—2191. — [5]) Daselbst, S. 2289—2297. — [6]) Daselbst, S. 1781—1784. — [7]) Daselbst, S. 31—34. — [8]) Daselbst, S. 1955—1967. — [9]) Ann. Chem. 286, 90—118.

Digitized by Google

Amine	Siedep.	Carbonat Schmelzp.	Nitrat	Chlor-hydrat	Phenyl-harnstoff	Harnstoff
1. aus Oxim Schmelzp. 54° . . .	195°	106—107°	167—168°	gallert.	120°	—
2. aus Oxim Schmelzp. 90° . . .	193°	—	124°	216°	110°	—
3. aus Oxim Schmelzp. 119—120°	200—201°	—	163°	180—181°	178°	158—159°

Thujen, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 170 bis 172°, aus Isothujonaminchlorhydrat.

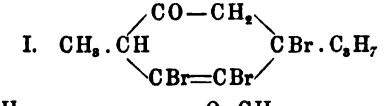
Isothujon, $C_{10}H_{16}O$, aus Thujon mit verdünnter Schwefelsäure, Siedep. 230 bis 231°, giebt obiges Oxim 119 bis 120°, ist im Rainfarnöl, Salbei-, Wermutöl vorhanden.

Dihydroisothujol, $C_{10}H_{20}O$, aus vorigem durch Reduction, Siedep. 211 bis 212°.

Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, aus letzterem durch Oxydation, Siedep. 208 bis 211° (inactiv). Oxim, Schmelzp. 95°; Semicarbazid, Schmelzp. 178°.

Thujon: Ueberführung in Carvacrol.

Thujontribromid (I.) und Natriumalkoholate:



$C_{10}H_{11}Br<^{O.CH_3}_{OH}$ Schmelzp. 156—157°

$C_{10}H_{11}Br<^{O.CH_3}_{O.CO.CH_3}$ Schmelzp. 63—64°

$C_{10}H_{11}Br<^{O.C_2H_5}_{OH}$ Schmelzp. 144—145°.

Die seither für Thujon vorgeschlagenen Formeln werden für unrichtig erklärt.

Pinen ist im Bay-Oel nicht vorhanden. Schimmel u. Co.[1]).

Pinen, l- bezw. d-, im Oel von Pinus silvestris: Umney[2]); Pinus palustris Cubensis: E. Kremer[3]), vgl. Schimmel u. Co.[4]).

d-Pinen (Eucalypten) aus Eucalyptus globulus, Siedep. 156 bis 157°, $[\alpha]_D = +39°$.

Terpineol daraus, Schmelzp. 33 bis 34°, $[\alpha]_D = +88°$.

---

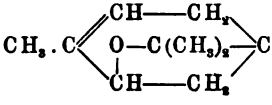
[1]) Aprilbericht 1895, S. 13. — [2]) Pharm. Journ. 55, 161. — [3]) Pharm. Rundsch. 13, 135. — [4]) Octoberbericht 1895, S. 20.

Digitized by Google

Einwirkung von Benzoësäure auf Eucalypten, liefert unter anderem *Borneol*, Schmelzp. ca. 13°, $[\alpha]_D = +18°40'$. Der entsprechende Campher: $[\alpha]_D = +31°$, liefert bei der Oxydation gewöhnliche d- und r-Camphersäure.

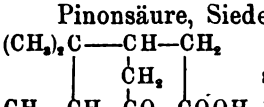
Reinigung obigen Borneols bis auf $[\alpha]_D = +25{,}50°$, dessen Campher $[\alpha]_D = +31°$. Neben dem Borneol wurde *Isoborneol* Schmelzp. 45°, Siedep. 198 bis 200°, $[\alpha]_D = -10°$ isolirt. Dieses scheint Wallach's *Fenchon* zu liefern; das i-Eucalypten giebt ganz identische Derivate. G. Bouchardat und Tardy [1]).

Pinol. Discussion der Constitution. Oxydation und Bromirung.



O. Wallach, Kerr, Stiehl [2]).

Pinen. Methodischer Abbau: Pinonsäure und Derivate.

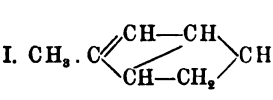


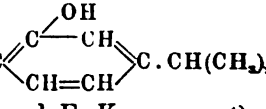
Pinonsäure, Siedep. 193 bis 195° bei 22 mm; Siedep. 310 bis 315° (geringe Zersetzung), bildet zwei Oximsäuren, Schmelzp. 125° und 160°, besteht vielleicht aus zwei Isomeren.

Beziehungen des Pinens zum Campher.

F. Tiemann und F. W. Semmler [3]).

Uebergang des *Pinens* (I.) in Carvacrol (II.):



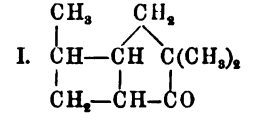


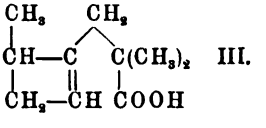
J. L. Mead und E. Kremers [4]).

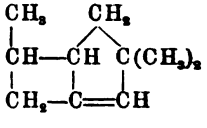
Fenchon reagirt nicht mit Amylformiat und Natrium zu einer alkalilöslichen Verbindung, enthält also nicht die Gruppe $-CH_2CO-$. O. Wallach [5]).

O. Wallach. Zur Kenntniſs des *Fenchons* (32. Abhandlung zur Kenntniſs der Terpene und ätherischen Oele) [6]).

Constitutionsformeln:



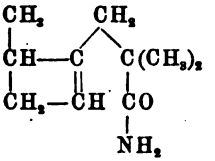


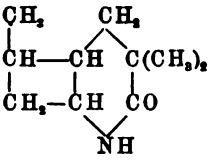


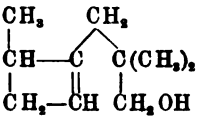
---

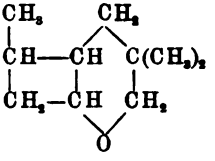
[1]) Compt. rend. 120, 1417—1420; Bull. soc. chim. 13, 765—769. — [2]) Ber. 28, 2708—2713. — [3]) Daselbst, S. 1344—1345. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 607—611. — [5]) Ber. 28, 33. — [6]) Ann. Chem. 284, 324—345.

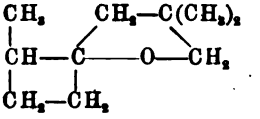
Digitized by Google

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

Das aus *Fenchon* (I.) entstehende *m-Cymol* ist identisch mit dem aus der Harzessenz.

Tetrahydrofenchen, $C_{10}H_{20}$ (aus Fenchylalkohol oder aus Fenchon), Siedep. 160 bis 165°. Eigenschaften, Unterschied von Tetrahydropinen.

Fencholensäure (II.).

Fenchocarbonsäure, $C_{11}H_{18}O_3$ oder $C_{11}H_{16}O_3$ (aus Fenchon, Natrium und Kohlensäure), glänzende Blättchen, Schmelzp. 173 bis 174°, dreht links. Eigenschaften, Ag-Salz.

Fenchylalkohol, Schmelzp. 45° (früher 40°).

Fenchen (III.). Darstellungsmethode. Oxydation zu $C_{10}H_{16}O_3$. Schmelzp. 152° (früher eine andere Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 137°), daneben campherähnlicher Körper, Schmelzp. 71°, Siedep. 196 bis 200°.

α-Isofenchonoxim (IV.) ist Fencholensäureamid, $C_9H_{15}.CO.NH_2$.

β-Isofenchonoxim (V.). Lactamartiger Körper, HCl-, SO_4H_2-Salz.

Isofencholenalkohol (VI.) (aus Fencholensäureamid), Siedep. 218°, $D = 0{,}927$, $[\alpha]_D = 1{,}476$, ungesättigte Verbindung von angenehmem Geruch. Reactionen.

Fenchenol (VII. oder VIII.), $C_{10}H_{18}O$ (aus dem Alkohol). Aehnlich dem Cineol. Reactionen. Siedep. 183 bis 184°; $D = 0{,}925$; $[\alpha]_D = 1{,}46108$.

Borneol im „Laifan", chinesisches Mittel gegen Kopfschmerz. Schimmel u. Co.[1]).

Borneol und Isoborneol. Krystallformen. W. H. Hobbs[2]).

Bornylmethylenäther. Krystallmessungen. E. A. Wülfing[3]).

Bornylacetat im Oel von Pinus nigra. E. Kremer[4]).

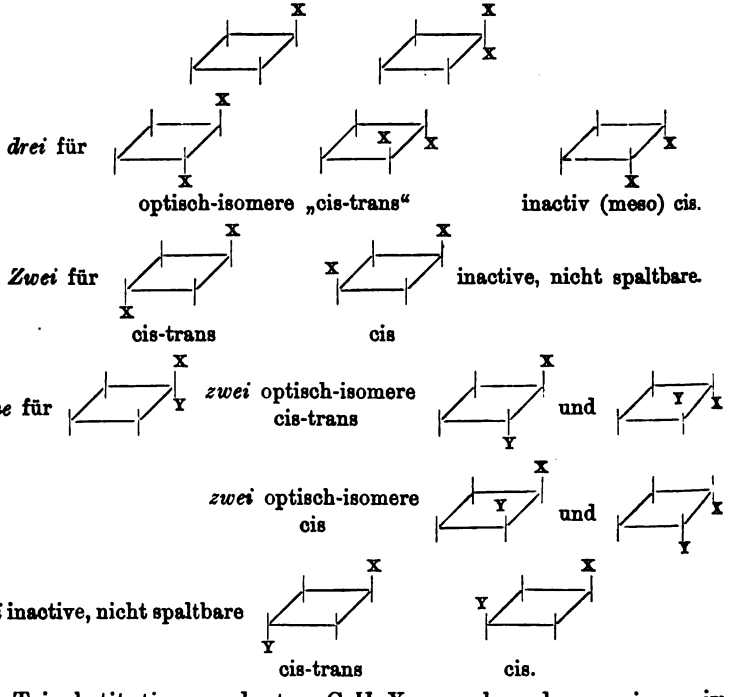
---

[1]) Aprilbericht 1895, S. 74. — [2]) Amer. J. of Science **49**, 449—452. — [3]) Zeitschr. Kryst. **25**, 454—466. — [4]) Pharm. Rundsch. **13**, 135.

Digitized by Google

Campher.

O. Aschan. Structur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe [1]). — Der theoretische Theil bringt I. Allgemeines über die Structur der wichtigsten Campherverbindungen. Die Discussion der verschiedenen Campherformeln ergiebt, dafs keine genügt, auch nicht die von Bredt. II. Die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Camphersäure. Dieselbe beträgt *zwei*. Die 13 historischen isomeren Camphersäuren werden charakterisirt und sodann dieselben durch theilweise Identificirung auf 6, nämlich 4 active und 2 inactive, reducirt. Diese Zahlen stimmen überein mit den vom Verfasser ausführlich begründeten Isomeriemöglichkeiten der asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Polymethylensysteme. Es berechnen sich keine Isomeren für:



Für Trisubstitutionsproducte: $C_4H_5X_3$, analog den vorigen, im Ganzen *sieben*. Für $C_4H_5X_2Y$: zwanzig; für C_4H_5XYZ: dreizehn. Tetrasubstitute: $C_4H_4X_4$: vier. — $C_4H_4X_3Y$: acht. — C_4H_4XYZV: sechzehn. — Diese systematische Entwickelung wird dann auf

[1]) Acta Societatis scientiarum fennicae 21, Nr. 5, Helsingfors 1895.

Digitized by Google

Penta- und Hexamethylenringe ausgedehnt. Bei den Polymethylenverbindungen übt, unter Voraussetzung planer Anordnung der Ringkohlenstoffatome, die Symmetrie bezw. Asymmetrie der betheiligten Ringsysteme einen entscheidenden Einfluſs auf die Zahl der auftretenden optisch isomeren Formen aus, indem, wie bei aliphatischen Körpern, die Wirkungen der Symmetrie bezw. Asymmetrie des *ganzen Molekularcomplexes* zum Vorschein kommt. Ferner umfaſst der theoretische Theil die Umlagerung der Camphersäuren in einander, die Lage des Bromatoms im Bromcamphersäureanhydrid, die Camphersäureanhydride, die Bromcamphersäureanhydride, Chlorcamphersäureanhydride, die Camphansäure — und einen Abschnitt: Allgemeines über molekulare Asymmetrie, in welchem die Vorstellung über die Ursache der Activität gelöster organischer Körper von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom auf die Asymmetrie der Molekel übertragen und speciell am Beispiel des *Inosits* illustrirt wird. — Der experimentelle Theil bringt den Vergleich des Drehvermögens von d-Camphersäure (I.) und l-Isocamphersäure (II.) in verschiedenen Lösungsmitteln:

		I. $[\alpha]_j$	II.
Aceton	etwa 13 Proc.	+ 52,2°	— 52,4°
Eisessig	„ 10 „	+ 49,1	— 51,7
Methylalkohol	„ 10 „	+ 49,8	— 48,4
Aethylalkohol	„ 10 „	+ 49,7	— 48,9
Essigäther	„ 10 „	+ 53,6	— 52,9.

Beschrieben wurden ferner:

d-Camphersäure, Schmelzp. 180 bis 182°. Umlagerung in l-Isocamphersäure.

d-Camphersäuredianilid, $C_8H_{14}(CONHC_6H_5)_2$, Schmelzp. 226°, asbestähnliche feine Nadeln [1]).

l-Camphersäure, Schmelzp. 187°, aus Lavendelölborneol, $[\alpha]_j = -49{,}5°$ (Alkohol), Umlagerung.

l-Camphersäuredianilid, Schmelzp. 226°, feine Nadeln.

i-Camphersäure, Schmelzp. 202 bis 203°, spitze Nadeln aus d + l. Umlagerung.

i-Camphersäuredianilid, Schmelzp. 196 bis 197°, wahrscheinlich keine racemische, sondern mechanische Mischung.

l Isocamphersäure, Schmelzp. 171 bis 172°, labil (Blättchen), stabil (Oktaëder). $[\alpha]_j = -47{,}1$ bis $-52{,}9°$. Na-Salz; Umlagerung; Bromirung.

l-Isocamphersäuredianilid, Schmelzp. 201°, glatte Prismen.

[1]) Vgl. Ber. 28, 530.

Digitized by Google

d-Isocamphersäure, perlmutterglänzende Blättchen (labil) und glänzende Oktaëder (stabil).

d-Isocamphersäuredianilid, Schmelzp. 201°, Prismen.

i-Isocamphersäure, aus d + l, Schmelzp. 191°.

i-Isocamphersäuredianilid, Schmelzp. 184°.

Anhydride der Camphersäure: $C_8H_{14}(CO)_2O$, l- (aus d-Säure). $[\alpha]_j = -3{,}68°$ (Benzol); inactiv in Chloroform. Krystallmessung (rhomboëdrisch). Schmelzp. 220 bis 221°. d- (aus l-Säure), $[\alpha]_j = +3{,}93°$ (Benzol). Krystallmessung. Schmelzp. 220 bis 221°. i-: monosymmetrische Krystalle (gemessen). Schmelzp. 220 bis 221°. l-Isocamphersäureanhydrid konnte nicht erhalten werden.

Bromcamphersäureanhydride: $C_8H_{13}Br(CO)_2O$, l-: $[\alpha]_j = -21{,}1°$ (Chloroform), Schmelzp. 216°. Umlagerung, Reduction, Spaltung durch Hydrolyse. d-: $[\alpha]_j = +21{,}6°$ (Chloroform). Krystalle von dem der vorigen nicht zu unterscheiden, rhombisch, scheinbar holoëdrisch; gemessen. Schmelzp. 216°. i-: rhombisch, vom vorigen deutlich verschiedene Krystalle. Schmelzp. 216°.

Chlorcamphersäureanhydride, $C_8H_{13}Cl(CO)_2O$, l-: $[\alpha]_j = -16{,}3°$; Schmelzp. 234°. Reduction, Hydrolyse, Umlagerungsversuch. d-: Schmelzp. 237°; derbe Rhomboëder. i-: Schmelzp. 237°, glänzende, glatte Nadeln, wahrscheinlich racemisch.

Camphansäuren, $C_8H_{13}[O.CO].CO.OH$, l-: $[\alpha]_j = -7{,}15°$, Schmelzp. 200 bis 201°. Umlagerungen vergeblich versucht. d-: $[\alpha]_j = +7°$, Schmelzp. 200°. i-: Schmelzp. 201 bis 202°, andere Krystallform als die Componenten. —

*Campher*formel. Discussion. O. Wallach[1]).

Partielle Synthese des *Camphers* und über die Constitution der Camphersäure und des Campherphorons. J. Bredt und M. v. Rosenberg[2]).

Kritik der Tiemann'schen *Campher*- und Campholensäurediscussion. J. Bredt[3]).

Synthesen in der *Campher*- und Terpenreihe. E. Knövenagel[4]). — Betrifft u. a. hydrirte metasubstituirte Phenole.

Molekulargewichtsbestimmungen der Na- und K-Verbindung von *Campher*, *Menthon*. E. Beckmann und G. Schliebs[5]).

Benzylidencampher und *Benzylcampher*. Einwirkung von Salpetersäure und von Kaliumpermanganat. A. Haller[6]).

Camphenonoxim, $C_{10}H_{15}ON$, giebt mit Eisessig und Natrium-

[1]) Ber. 28, 1313. — [2]) Ann. Chem. 289, 1—14. — [3]) Daselbst, S. 15—19. — [4]) Daselbst, S. 131—172. — [5]) Daselbst, S. 71—90. — [6]) Compt. rend. 121, 35—38.

Digitized by Google

nitrit den Körper $C_{10}H_{14}O_2N_2$ (I.), Schmelzp. 47°; *Campheroxim*, $C_{10}H_{17}ON$, analog: $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (II.), Schmelzp. 43°.

I. $C_8H_{13}$$C(NO)_2$ II. C_8H_{14} $C(NO)_2$ III. C_8H_{14} $C.NH.NO_2$

Menthonoxim scheint ein ähnliches Derivat zu geben. A. Angeli und E. Rimini[1]).

Campheroxim und salpetrige Säure geben *Campheriminnitrat*, $C_{10}H_{16}NH.HNO_3$, Schmelzp. 156°.

Campherimin, $C_{10}H_{16}NH$ (aus vorigem), Schmelzp. über 90°, zersetzt sich an feuchter Luft. Methylderivatjodhydrat. Neben dem Imin entsteht *Camphenylnitroamin* (III.), (s. o.), Schmelzp. 43°, K-Salz.

Campholennitril giebt, mit Alkalien verseift, feste und flüssige Campholensäure, mit Säuren dagegen Isoamidocampher, $C_{10}H_{15}O.NH_2$, Schmelzp. 39°, Siedep. 152° bei 65 mm; Siedep. 254 bis 256° an der Luft, riecht widerlich.

Amid (aus vorigem mit Chlorwasserstoff), $C_{10}H_{17}ON$, Schmelzp. 86°. Verseift zu α-Campholensäure, Schmelzp. 52° (vgl. Béhal).

α-Campholennitril, Siedep. 225°, aus Campheroxim mit 20 proc. Schwefelsäure.

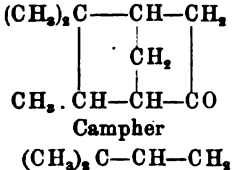
β-Campholennitril, Siedep. 217°, aus Campheroxim mit verdünnter Jodwasserstoffsäure.

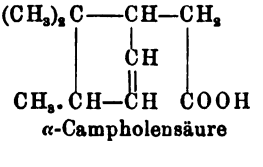
Oxydihydrocampholensäurelacton, $C_{10}H_{18}O_3$, Oel aus Isoamidocampherchlorhydrat, aus beiden Campholensäuren.

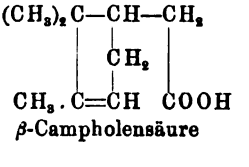
Oxydihydrocampholensäure, Schmelzp. 105°, sehr beständig (aus dem Lacton).

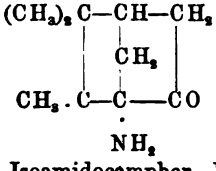
Dihydrocampholenolacton giebt mit alkoholischem Kali *Campholen*, C_9H_{16}, bei der Destillation theilweise β-Campholensäure.

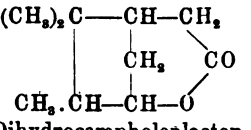
Constitution des *Camphers* und seiner Derivate. Unter anderem werden folgende Formeln aufgestellt bezw. begründet:

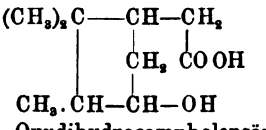

Campher


α-Campholensäure


β-Campholensäure


Isoamidocampher


Dihydrocampholenlacton


Oxydihydrocampholensäure

[1]) Ber. 28, 1077—1078.

Digitized by Google

Uebergang des *Camphers* in *Cymol* über *Dihydrocarvon*. *Fenchon*formel (ähnlich der Wallach'schen).

Abbau des *Pinens*. Discussion der Béhal'schen Resultate. F. Tiemann [1]).

Campher. Bemerkung zu obiger Arbeit Tiemann's. Béhal [2]).

d-Campher-p-bromphenylhydrazon, $C_{10}H_{16}:N.NH.C_6H_4Br$, Schmelzp. 101°.

d-Campher-α-semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, Schmelzpunkt 236 bis 238°. F. Tiemann [3]).

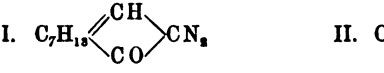
d- und *r-π-Monobrom-* und *Monochlorcampher*. *α-π-Dichlorcampher* und *α-π-Dibrom-* und *α-π-Bromchlorcampher*. Polymorphismus und Krystallographisches. F. S. Kipping u. W. J. Pope [4]).

π-Bromcampher, $C_{10}H_{17}BrO$. Die inactive Form ist racemisch (zweiaxige Krystalle, die d-Form tetragonal). i- schmilzt ebenso wie d-, auch Gemische von i- und d- zeigen denselben Schmelzpunkt.

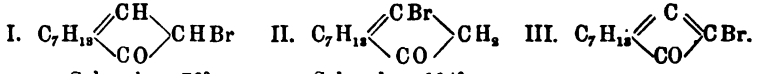
π-Chlorcampher, $C_{10}H_{17}ClO$. Die Schmelzpunkte von d- und i- und den Gemischen sind gleich. Racemische Natur von i- noch nicht sicher nachgewiesen. F. St. Kipping und W. J. Pope [5]).

α-Dibromcampher. Derivate. M. O. Forster [6]).

Monoketazocamphadion, $C_{10}H_{14}N_2O$ (I) liefert neben Azocamphanon, $C_{10}H_{14}O:N.N:C_{10}H_{14}O$, Camphenon, $C_{10}H_{14}O$ (II):



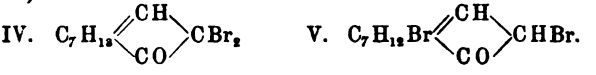
Bromwasserstoff erzeugt einen dem gewöhnlichen (I) isomeren *Bromcampher* (II):



Schmelzp. 76°. Schmelzp. 114°.

Brom giebt mit Camphenon ein Oel, das unter BrH-Abspaltung *Bromcamphenon* (III), Schmelzp. 70°, liefert.

Brom und Monoketazocamphadion giebt wahrscheinlich Dibromid (IV):



[1]) Ber. 28, 1079—1093; vgl. hierzu A. Béhal, Compt. rend. 120, 1167. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 625—627. — [3]) Ber. 28, 2191—2192. — [4]) Zeitschr. Kryst. 25, 437. — [5]) Chem. News 71, 146; Chem. Soc. J. 67, 371—399. — [6]) Chem. News 72, 314.

Digitized by Google

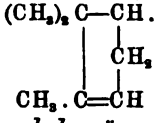
Der gewönhliche *Dibromcampher*, Schmelzp. 61°, soll der Formel (V) entsprechen. A. Angeli und E. Rimini[1]).

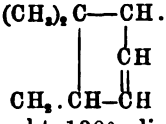
α-Mononitrocampher. Drehungsvermögen in verschiedenen Solventien. M. Pescetta[2]).

Isomere π-Brom-α-nitrocampher. a) lange, flache Nadeln, Schmelzpunkt 54°. Polymorph, aus Chloroform und Petroleum, Schmelzp. 133 bis 134°; beim Abkühlen, Schmelzp. 126°. Aus Essigäther und Chloroform, Schmelzp. 108°. $[\alpha]_D = +\ 33{,}04°$ (6proc. Lösung). b) Tafeln, Schmelzp. 108°. $[\alpha]_D = +\ 52{,}7°$. A. Lapworth und F. St. Kipping[3]).

Oxydation des Camphens: Camphoylsäure und Derivate. Oxydation der *Camphersäure*: Camphopyrsäure (cis- und trans-Form) und Derivate. J. E. Marsh und J. A. Gardner[4]).

Campholenderivate. *α-Campholennitril* (I), Siedep. 225°, rechtsdrehend; *β-* (II), Siedep. 220°.

I. 

II. 

Campholensäureamid, α) Schmelzpunkt 130°, linksdrehend; β) Schmelzp. 86°, Nadeln.

β-Campholenamid, Nadeln, Schmelzp. 86°.

Isoaminocampher (früher Isoamidocampher), Siedep. 254 bis 256°; 152° bei 65 mm; Schmelzp. 39°. Ueberführung in Dihydrocampholenolakton (s. u.).

Campholensäure, α) Siedep. 251 bis 255°; 142 bis 144° bei 10°, rechtsdrehend; β) Schmelzp. 52°, Siedep. 245°.

Dihydrocampholenolakton, Siedep. 260°, Schmp. 25 bis 30°. Inactiv.

Oxydihydrocampholensäure, Schmelzp. 105°, inactiv.

Abbau. α-Campholensäure oxydirt zu α-Antidioxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_4$, Schmelzp. 144°, rechtsdrehend, und Pinonsäure. Erstere giebt inactive Isocamphoronsäure, Schmelzp. 167°.

β-Campholensäure giebt bei der Oxydation β-Dioxydihydrocampholensäure, Schmelzp. 146°, und eine isomere Pinonsäure. Weiterer Abbau zu Glutar- und Bernsteinsäurederivaten.

Dihydrocampholenolaktonsäure oxydirt zu α-Syndioxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_4$, Schmelzp. 91°. Weitere Oxydationsproducte. Discussion der Constitution mit Rücksicht auf die Ansichten von Béhal und Blaise. F. Tiemann[5]).

---

[1]) Ber. 28, 819—820; Gazz. chim. ital. 25, II, 162—164. — [2]) Daselbst 25, II, 418—423. — [3]) Chem. News 72, 314—315. — [4]) Daselbst 72, 313—314. — [5]) Ber. 28, 2166—2189.

Digitized by Google

Campholamid, Campholylaminchlorhydrat. Krystallmessungen. G. La Valle [1]).

Campholensäure. Schmelzp. 50°. Einwirkung von Stickstoffdioxyd. A. Béhal und Blaise [2]).

Campholensäure. Neutralisationswärme der flüssigen und der festen. Berthelot [3]).

i-Campholensäure. Oxydation zu Hydroxycamphoronsäure= Trimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_4$, Schmelzp. 83,5°, Salze, Anhydrid, Anilid, Phenylimid. Aufserdem Dimethylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$. A. Béhal [4]).

Campholensäuren und *Campholensäureamide* [5]). A. Béhal: *Campholensäureamid* (aus Campheroxim und Salzsäure), Nadeln, Schmelzp. 86 bis 87°; (aus dem Oxim mit Thionyl- oder Acetylchlorid), Schmelzp. 130,5°, prismatische Nadeln, die in voriges umgelagert wurden. Ferner konnten erhalten werden Amide, Schmelzp. 92°, Schmelzp. 106°, die sich als Gemisch der vorigen erwiesen.

Campholensäurelakton, Siedep. 258° bei 760 mm, aus Amid (Schmelzp. 130,5°), besteht aus einer gelatinösen und einer krystallinischen Modification, beide Schmelzp. 30°.

Campholensäure. Die flüssige Form giebt einen Ester, der bei der Verseifung die feste Säure liefert, die feste Säure einen Ester, der verseift zur flüssigen Säure führt.

Die flüssige Säure, ihr Nitrit und Amid sind optisch activ, die feste Säure (Schmelzp. 50°) und ihre Derivate inactiv. Versuche, dieselbe mittelst Brucin oder Cinchonin zu spalten, waren erfolglos.

Campholensäure. Einwirkung von Stickstoffdioxyd:

Cöruleonitrosocampholenolid, blaue Blättchen, Schmelzp. 134,5°. Leukonitrosocampholenolid, weifs, wahrscheinlich polymer. Nitrocampholensäure, $C_{10}H_{15}O_4N$, Schmelzp. 175°. Didehydrocampholenolid, $C_{10}H_{14}O_2$, Schmelzp. 31,5, Siedep. 193° bei 17 mm. Didehydrocampholensäure, $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 126°.

Constitutionserörterung. A. Béhal und Blaise [6]).

Campholenlakton soll, entgegen Tiemann's Angaben, auch in einer activen Form existiren. A. Béhal [7]).

Campholenlaktone = Campholenolide. Bildungswärme des i-Lactons + 143,8 Cal., des d-Lactons + 140,9 Cal. Berthelot und Rivals [8]).

Campholsäure. Neutralisationswärme. Berthelot [9]).

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 25, 394—395. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 626. — [3]) Compt. rend. 120, 1392. — [4]) Daselbst 121, 213, 465—468. — [5]) Daselbst 120, 927—930. — [6]) Compt. rend. 121, 256. — [7]) Daselbst 121, 467. — [8]) Daselbst 120, 1390. — [9]) Daselbst 120, 1392.

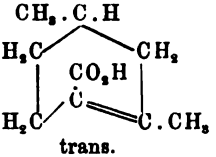
Digitized by Google

Camphersäurederivate.

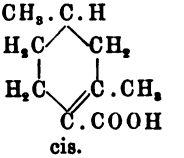
Isocampholakton, $C_8H_{14}O(CO)$. Schmelzp. 23°, aus Aminolauronsäure neben Kohlenwasserstoff, C_3H_{14} (Siedep. 122°). Wahrscheinlich stereoisomer mit dem aus Isolauronolsäure gewonnenen, Schmelzp. 48 bis 49°; 50°. (Fittig und Woringer.)

cis-dihydrohydroxycampholytische Säure, $C_8H_{14}(OH)COOH$, Schmelzp. 132°.

trans-campholytische Säure, $C_8H_{13}COOH$, geht mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in *cis* über, Schmelzp. 133,5°, weifse Nadeln oder viereckige Platten, identisch mit Walker's campholytischer Säure und mit König-Hörlin's Isolauronolsäure. Die Isomerie soll in folgenden Bildern zum Ausdruck kommen:



trans.



cis.

Hydrobromcampholytische Säure, $C_8H_{14}Br.COOH$, Schmelzpunkt 98 bis 100°, aus trans- und aus dihydrohydroxycampholytischer Säure; Schmelzp. 127 bis 130° aus cis-campholytischer Säure. W. A. Noyes[1]).

Kaliumalloäthylcamphorat. Elektrolyse giebt ungesättigte Aethyläther und einen Diäthyläther.

Alloäthylcampholytat, $C_{11}H_{18}O_2$, Siedep. 204°, $D\frac{16^0}{4^0}$ 0,951, $[\alpha]_D = +39{,}1^0$.

Allocampholytsäure, $C_9H_{14}O_2$, flüssig, $D\frac{18^0}{4^0} = 0{,}993$, $[\alpha]_D = +57{,}4^0$. Ca-Salz. Campholacton daraus identisch mit dem von Fittig und Woringer aus isomerer Lauronolsäure erhaltenen.

Isomere *Allocampholytsäuren*: Schmelzp. 158° und Schmelzp. 146°.

Allocamphothetsäureäthylester, $C_{22}H_{38}O_4$, Schmelzp. 67 bis 68°.

Die früher als Camphothetsäure beschriebene Verbindung, Schmelzp. 133°, ist Isocampholytsäure, identisch mit Isolauronolsäure. (König und Hörlein.)

Discussion der Camphersäureformeln von Bredt, Ballo, Collie, Armstrong. J. Walker und J. Henderson[2]).

[1]) Ber. 28, 547—555; Amer. Chem. J. 17, 421—434. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 337—348.

Digitized by Google

Campheraminsäuren.

$$R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_2X = R<\begin{matrix}CONHX\\COOH\end{matrix}$$ α-Amidosäure.

$$R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NX + H_2O = R<\begin{matrix}COOH\\CONHX\end{matrix}$$ β-Amidosäure.

α-Campheraminsäure. (aus d-Säure), Täfelchen, Schmelzp. 176 bis 177° (Auwers und Schnell: 174 bis 175°). $[\alpha]_D = +45°$ (Alkohol). Salze mit Ag, Cu.

α-Campherisoimidchlorhydrat, $AuCl_3$-Salz, Schmelzpunkt 120 bis 130°.

Cyanolauronsäure, $C_8H_{14}CN^{\alpha}, COOH^{\beta}$. Orthorhombische Prismen, Schmelzp. 151 bis 152°. $[\alpha]_D = +67{,}30°$. Methylester, Schmelzp. 40 bis 42°; Aethylester, Schmelzp. 24 bis 27°. Ueberführung des CN in CH_2NH_2.

β-Campheraminsäure, langgestreckte Blätter oder Prismen, Schmelzp. 180 bis 181°. $[\alpha]_D = +60°$ (Alkohol). Gleichzeitig auch von W. A. Noyes entdeckt. Na-Salz.

β-Campherisoimidchlorhydrat. Eigenschaften wie die α-Form (s. o.).

Dihydrocyancampholytsäure, $C_8H_{14}COOH^{\alpha}, CN^{\beta}$, monokline Lamellen, Schmelzpunkt 109 bis 111°. $[\alpha]_D = +18{,}12'$ (Alkohol).

Camphermethylaminsäure. α) Aurochlorat (nach Auwers und Schnell). β) $+H_2O$, langgestreckte Täfelchen, Schmelzp. (wasserfrei) 177 bis 178° unter Gasentwickelung.

β-Camphermethylisoimid, $C_8H_{14}CO^{\alpha}.O.(CNCH_3)^{\beta}$, flache Nadeln, Schmelzp. 85 bis 86,5°. $AuCl_3$-Salz. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]).

Camphersäureanhydrid. Einwirkung auf Benzol. E. Burker[2]).

Camphersäure. Oxydation mit Permanganat. L. Balbiano[3]).

Camphersäureabbau durch Oxydation. Dabei wandelt sich ein Theil in d-cis-trans-Säure, Schmelzp. 172°, um. Die Oxycampher-säure ist aus der Literatur zu streichen, da sie ein Gemenge beider Camphersäuren mit Pimelinsäure ist.

Constitution der Camphoron-, Campher-, Camphen- und Lauronolsäure. F. Mahla und F. Tiemann[4]).

Hydroxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (aus π-Bromcamphersäure). Krystalle. Säure $C_{10}H_{14}O_4$ (aus voriger), Schmelzp. 165° daneben eine isomere (in geringer Menge), Schmelzp. 226°; sternförmige Gruppen oder sechsseitige Tafeln.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 14, 252—275. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 901—904. — [3]) Ber. 28, 1506—1508. — [4]) Daselbst 28, 2151—2165.

Digitized by Google

Säure, $C_{10}H_{14}O_6$, Schmelzp. 195°. Prismen, durch Oxydation der Hydrocamphersäure.

Anhydrid, $C_{10}H_{12}O_5$(?), aus voriger mit Acetylchlorid, sechsseitige Prismen, Schmelzp. 250°. F. St. Kipping[1]).

Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, durch Oxydation von π-Dibromcampher, Schmelzp. 217° unter Zersetzung.

Nitrobromcampher, $C_{10}H_{14}(NO_2)BrO$. Nadeln, Schmelzp. 133 bis 134°, nicht identisch mit der bekannten Verbindung.

F. St. Kipping[2]).

π-Bromcamphersäure. Alkalien geben π-Hydroxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, oder Lactonsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 164 bis 165°. Erstere giebt ein Acetylderivat des Anhydrids, dimorph, Schmelzp. 89 bis 90° und 86 bis 87°. Ferner Lactonsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 226°. Anderweitige Derivate $C_{10}H_{14}O_6$; $C_{10}H_{14}O_3$.

π-Dibromcamphersäure. Derivate.

ω-Bromcamphersäure. F. St. Kipping[3]).

π-Chlorcamphersäure. Inactiv, Schmelzp. 195°, kleine Prismen. F. St. Kipping und W. J. Pope[4]).

Sulfocamphylsäure, $C_9H_{14}SO_5 + 3H_2O$. Verliert bei 110 bis 115° das Krystallwasser. Sulfobromid, $C_8H_{12}(SO_2Br)COOH$, Prismen, Schmelzp. 152°. $C_8H_{11}COOH$ existirt in zwei Formen, Schmelzp. 108 und 148° (letztere bereits von Kachler dargestellt). Ammoniumsalze, Einwirkung von Brom. W. H. Perkin[5]).

Camphoronsäure.

Angaben über die reine Säure, ihr Anhydroderivat, Aethylester und Einwirkung von Ammoniak auf letztere. Beiträge zur Geschichte der *Camphoronsäure.* A. Hefs[6]).

Camphoronsäure, $C_6H_{11}(COOH)_3$. Die gewöhnliche l-Säure besitzt $[\alpha]_j = -26{,}9°$ (10 proc.; Wasser bei 10,5°). Schmelzpunkt 158°.

d-Säure (aus den Rückständen, die bei Bereitung von Camphersäure aus l-Borneol bleiben), Schmelzp. 158°. $[\alpha]_j = +27{,}05°$. Ca- und Ba-Salz.

i-Säure (racemisch aus l + d), Schmelzp. 172°. Ba-Salz löslich in Wasser (Gegensatz von d- und l-).

Bromanhydridsäure, $C_6H_{10}Br[(CO)_2O].COOH$, Schmelzp. 158°, aus Camphoronsäure, PCl_5 und Brom und darauf folgende

[1]) Chem. News 71, 256. — [2]) Daselbst 122. — [3]) Daselbst 72, 315. — [4]) Daselbst, S. 316. — [5]) Daselbst 71, 98. — [6]) Ber. 28, 2687—2693.

Digitized by Google

Zersetzung des Chlorids durch Ameisensäure. Reactionen mit Soda, Wasser, Anilin. O. Aschan[1]).

Camphoransäure. Die α-Oxycamphoronsäure (Camphoransäure) ist das Lacton der β-Oxysäure:

Derivate: *Anhydrocamphoronsäurechlorid*, $C_6H_{11}(COCl)(CO)_2O$. Zwei Formen: α) Schmelzp. 131°, Siedep. 164 bis 165° bei 13 mm (von Kachler erhalten); β) Schmelzp. 38 bis 39°, Siedep. 151° bei 10 mm, rhombische Krystalle, aus α beim Kochen.

Camphoronsäuretrimethylester, $C_6H_{11}(COOCH_3)_3$. Siedep. 155° bei 12 mm.

Camphoronsäuredimethylester, $C_6H_{11}(COOH)(COOCH_3)_2$. Bildungsweisen.

Anhydrocamphoronsäuremonomethylester, $C_6H_{11}(COOCH_3)(CO)_2O$. Zwei Formen: α) Schmelzp. 138°, Siedep. 166 bis 167° bei 12 mm, rhombische Krystalle; β) Schmelzp. 45°, Siedep. 156° bei 10 mm, rhombische Krystalle.

Camphoronsäuremonomethylester, $C_6H_{11}(COOCH_3)(COOH)_2$. Nadeln, Schmelzp. 125 bis 126°.

Anhydrocamphoronsäureanilid, Schmelzp. 202 bis 203° (aus α- und β- scheinbar gleich).

Bromanhydrocamphoronsäurechlorid, $C_6H_{10}Br(COCl)(CO)_2O$, *zwei* Formen: α) in Aether leicht löslich; β) schwer löslich, Schmelzpunkt 168°, monosymmetrische Krystalle.

Bromanhydrocamphoronsäure, $C_6H_{10}Br(COOH)(CO)_2O$, weifses Pulver, Schmelzp. 154°.

Bromanhydrocamphoronsäuremonomethylester, $C_6H_{10}Br(COOCH_3)(CO)_2O$, *zwei* Formen: α) rhombisch, Schmelzp. 100°, Siedep. 177° bei 15 mm; β) rhombisch, Schmelzp. 142°, zersetzt sich beim Sieden im Vacuum.

Camphoransäuremonomethylester, $C_6H_{10}(O.CO)(COOCH_3)(COOH) + H_2O$. Schmelzp. 81 bis 83°; wasserfrei: Schmelzp. 157°. Dimethylester: lange Nadeln, Schmelzp. 111°. J. Bredt[2]). (Krystallmessungen von Fock.)

A. Fock, krystallographisch-chemische Untersuchungen[3]):

Anhydrocamphoronsäure; β-Anhydrocamphoronsäurechlorid; α- und β-Anhydrocamphoronsäuremonomethylester; Bromanhydrocamphoronsäurechlorid; α- und β-Monomethylester der Brom-

[1]) Ber. 28, 16—21. — [2]) Daselbst 28, 316—321. — [3]) Zeitschr. Kryst. 25, 334—338.

Digitized by Google

anhydrocamphoronsäure; Dimethylester der α-Oxycamphoronsäure; Monomethylester der α-Oxycamphoronsäure (wasserfrei und + H_2O).

Monoäthylcamphoronsäureäthylester, Schmelzp. 128 bis 129°, monoklin, Krystallmessung. A. Fock[1]).

Andere Campherarten.

Isomerer Campher, $C_{10}H_{16}O$ aus *Terpineol*, besitzt die Gruppe $-CH_2CO-$, da er mit Ameisensäureäther und Natrium eine Oxymethylenverbindung liefert. O. Wallach[2]).

Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$, ist hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch, besitzt negative Doppelbrechung. H. Traube[3]).

Ledumcampher, $C_{15}H_{26}O$, Schmelzp. 104 bis 105°, Siedep. 282 bis 283°, schwach rechtsdrehend. *Leden*, Siedep. 225°.

E. Hjelt[4]).

Santoningruppe.

*Santonin*derivate. Krystallographische Untersuchungen des Santoninaminchlorhydrats, monoklin; Hyposantonin, rhombisch; Hyposantoninsäure, monoklin; Isohyposantoninsäure, rhombisch; Dihydrosantoninsäuremonobromid, augenscheinlich dimorph: hexagonal, dann monoklin. L. Bucca[5]).

Santonige Säure. Zusammenfassung aller Daten über die vier Isomeren. A. Andreocci[6]).

Santonigsäureäther. Zersetzungsproducte und Anhydride.

N. Rizzo[7]).

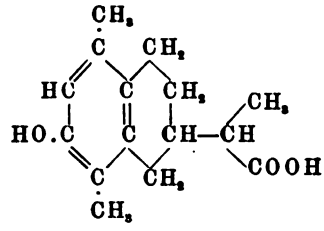
Benzoylderivate der *santonigen Säuren* und der *Desmotroposantonine*. Das Benzoylderivat hat $[\alpha]_D = -133°$, welches dem der desmotroposantonigen Säure sehr nahe liegt, so dafs die Hypothesen von Andreocci, nach der desmotroposantonige Säure eine partiell racemische Verbindung sein soll, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. N. Castoro[8]).

Desmotroposantonige Säure. Ueberführung in l-santonige Säure durch Erhitzen. Constitutionsdiscussion. Die Formel

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 215—226. — [2]) Ber. 28, 34. — [3]) Jahrb. f. Min. 9, Beil.-Bd. 1895, S. 625—630. — [4]) Ber. 28, 3087—3089. — [5]) Zeitschr. Kryst. 24, 313—315. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, I, 457—563. — [7]) Daselbst, II, 290—298. — [8]) Daselbst, S. 348—359.

Digitized by Google



enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome A und B. Es ergeben sich daher folgende Fälle:

1. + A + B = d
2. — A — B = l
3. + A + B, — A — B = r
4. + A — B = d
5. — A + B = l
6. + A — B, — A + B = r.

1. d-santonige Säure; 2. l-Säure; 3. racemo-Säure; 5. desmotroposantonige l-Säure. 4 und 6 fehlen noch. A. Andreocci[1]).

Disantonige Säure. l-Form Schmelzp. 250 bis 250,5°; r-Form Schmelzp. 243 bis 244°. Desmotropodisantonige Säure, Schmelzp. 254 bis 255°. Der molekulare Drehwerth der di-Säuren ist doppelt so grofs als der der einfachen, die Differenz einer santonigen und der ihr entsprechenden di-Säure ist in allen Fällen gleich.

d-di-Säure . . .	+ 85,9°	l-di-Säure . . .	— 85,5°
d-Säure	+ 74,6°	l-Säure	— 74,3°
Differenz .	+ 11,3°		— 11,5°

Desmotropodi-Säure	— 64,5°
Desmotropo-Säure	— 53,3°
Differenz .	— 11,2°

A. Andreocci[2]).

Santonsäure und Derivate.

Hydrometasantonin, Schmelzp. 181 bis 182°; $[\alpha]_D = -102{,}6°$ bei 25°.

Oxim, Schmelzp. 196°; $[\alpha]_D = -239°$ bei 25°.

Isosantonsäure, Schmelzp. 152°; $[\alpha]_D = -73{,}92°$ bei 25°.

L. Francesconi[3]).

Gallenstoffe.

Cholalsäure mit 1 Mol. C_2H_6O als Tetraëder krystallisirt. $[\alpha]_D$ in Alkohol für alkoholhaltige 31,55076, für alkoholfreie 37,0615 (Differenz gegen Umrechnung 2°). Drehwerthe des K- und Na-Salzes.

[1]) Atti R. Acc. dei Linc. Roma 4, 259—265. — [2]) Daselbst 4, 164—166. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 461—478.

Digitized by Google

Choleïnsäure, $[\alpha]_D = 48{,}8677$ für 2,46876 proc. Lösung in Alkohol.

Desoxycholsäure, Schmelzp. 153 bis 155°. $[\alpha]_D = 49{,}86111$ für 1,96323 proc. Alkohollösung. E. Vahlen [1]).

Alkaloidgruppe.

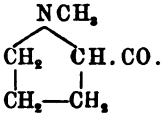
C. Kippenberger: Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glycosidartigen Körpern in forensen Fällen [2]).

E. Formanek: Beitrag zur Charakteristik einiger Alkaloide und Glycoside [3]).

Specielle Fälle.

Hygrin, $C_8H_{15}ON$, Siedep. 92 bis 94° bei 20 mm; 111 bis 113° bei 50 mm; $D\frac{17^0}{4^0} = 0{,}935$; $[\alpha]_D = -1{,}3^0$ aus bolivianischen Cuskoblättern.

Cuskhygrin, $C_{13}H_{24}ON_2$, Siedep. 185° bei 32 mm; $D\frac{17^0}{17^0} = 0{,}9767$. Inactiv. Salze, Reactionen, Ueberführung in Hygrinsäure. Spaltung derselben. Constitution des Hygrins:



C. Liebermann und G. Cybulski [4]).

Coniumalkaloide. Im Handelsconiin wurde Coniceïn nachgewiesen; $[\alpha]_D = +2{,}58^0$ (1 dm-Rohr) statt $+13{,}5^0$ (d-Coniin). Isolirt ist dasselbe inactiv, $D = 0{,}8825$ bei 22,5°. Spaltung mittelst Bitartrat nicht möglich. Identisch mit γ-Coniceïn von Hofmann und Lettmann. $NH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ C=CH\\ \dot{C}_3H_7\end{matrix}>CH_2$. Die Giftigkeit ist dreimal gröfser als die des Coniins. R. Wolffenstein [5]).

r-Coniin. A. Ladenburg [6]) schliefst aus folgender Wärmetönung: 4 g l-Coniin ($[\alpha]_D = -6{,}3^0$) und 2 g d-Coniin ($[\alpha]_D = +13{,}2^0$): Depression 1,4°, dafs eine wahre racemische Verbindung

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 253—273. — [2]) Wiesbaden, C. W. Kreidel, 1895. — [3]) Pharm. Post 18, 179. — [4]) Ber. 28, 578. — [5]) Daselbst, S. 302. — [6]) Daselbst, S. 163.

Digitized by Google

entsteht. Wasserlöslichkeit: d- 1,8 Proc., r- 1,93 Proc. Brechungsexponenten für D-Linie bei 15° (Abbé's Apparat), d- 1,4548; r- 1,4581.

Coniin und *β-Pipecolin*. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd. R. Wolffenstein[1]).

Copellidin, $NH<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\ CH_2-\!\!-\!\!-CH(C_2H_5)\end{matrix}>CH_2$.

Isomeres $C_8H_{17}N$, Siedep. 160 bis 165°, aus den Rückständen der Copellidindarstellung. Salze mit HCl, HBr, $AuCl_4H$–.

Spaltung der Isomeren mit Weinsäure.

Copellidinbitartrat, Schmelzp. 58,5°, giebt die coniinartig riechende Base, Siedep. 162,2 bis 162,5°, $[\alpha]_D = +36{,}50°$ und die andere, Siedep. 162 bis 164°, $[\alpha]_D = -7{,}91°$.

Isocopellidinbitartrat, Schmelzp. 61°, gab Base, Siedep. 161,8 bis 162°, $[\alpha]_D = -25{,}93°$, nach Coniin riechend, und Base, Siedepunkt 162 bis 164°, $[\alpha]_D = -4{,}20°$.

Sprengung des Copellidins durch Wasserstoffsuperoxyd.

L. Levy und R. Wolffenstein[2]).

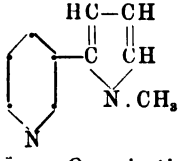
Collidinpiperidin, $C_{13}H_{20}N_2$, Siedep. 279 bis 282° bei 759 mm. Collidinconiin, $PtCl_4$-Salz.

P. Knudsen und R. Wolffenstein[3]).

Nicotin.

G. Gennari. Ueber die Rotationsdispersion des Nicotins und seiner Salze. Das Nicotin behält, unabhängig von der Natur und der Menge des Lösungsmittels, seinen Dispersionscoëfficienten. Die Salze haben ein geringeres Dispersionsvermögen. Die anormalen Dispersionen in essigsaurer Lösung sollen durch die Anwesenheit von Acetat und freier Base erklärt werden[4]).

Nicotinconstitution. Nicotyrin:



Versuche, das Nicotin darzustellen. A. Pictet und P. Crépieux[5]).

Oxynicotin, $C_{10}H_{14}ON_2$, ist nicht das ursprüngliche Oxydationsproduct, sondern eine durch Polymerisation entstandene Substanz. Barytwasser liefert Pseudonicotinoxyd, $C_{10}H_{14}ON_2$, und

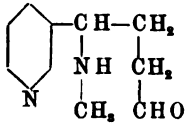
[1]) Ber. 28, 1459—1466. — [2]) Daselbst, S. 2270—2274. — [3]) Daselbst, S. 2275—2276. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, II, 252—257. — [5]) Ber. 28, 1904—1912.

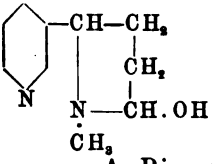
Digitized by Google

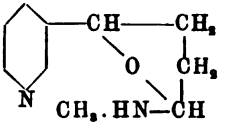
Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, $C_5H_4N.CH.CH_2.CH_2.CH.NH.CH_3$ (O-Brücke). Farbloses Oel, Siedep. 235°. Pikrat. Optische Constanten des *Metanicotins*.

Methylmetanicotin, Jodmethylat, $(C_{10}H_{13}N_2CH_3):2\,CH_3J$, farblose Nadeln, Schmelzp. 189°. A. Pinner[1]).

Nicotin. Einwirkung von Jodmethyl, Benzoylchlorid. — m-Nicotin (Siedep. 275°). Darstellung, Bromderivate. Brechungsvermögen. Umwandlung von Oxynicotin (Nicotal I.) in Nicotol (II.) und Nicoton (III.).

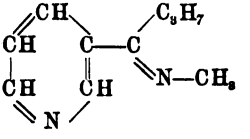
I. 

II. 

III. 

A. Pinner und Ringhardtz[2]).

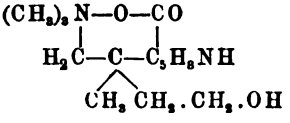
Die acht seither aufgestellten Formeln des *Nicotins* werden auf Grund der Oxydations-, der Bromirungs- und der Hydrirungsversuche verworfen und dafür die folgende begründet:

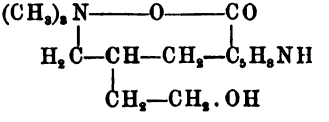


V. Oliveri[3]).

Polemik gegen V. Oliveri, dessen Formel verworfen wird. Nachweis von Experimentalfehlern A. Pinner[4]).

Chrysanthemin, $C_{14}H_{28}O_3N_2$. Wegen der optischen Inactivität wird die Formel II. der ersten vorgezogen. F. Marino-Zuco[5]).

I. 

II. 

Beide enthalten aber doch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom!

Aconitin.

Zur Geschichte des Aconitins. M. Freund[6]). Polemik gegen Dunstan, Kritik der Arbeiten von Ehrenberg und Purfürst.

---

[1]) Ber. 28, 456—465. — [2]) Arch. Pharm. 233, 572—612. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, 59—77. — [4]) Ber. 28, 1932—1935. — [5]) Atti R. Acc. dei Lincei Roma 4, I, 247. — [6]) Ber. 28, 192—195, 2537—2539.

Digitized by Google

Aconitinconstitution: W. R. Dunstan und F. H. Carr[1]).

Aconitingoldchloride. W. R. Dunstan u. H. A. D. Jowett[2]).

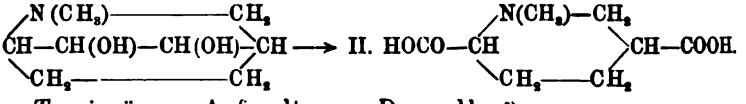
Aconitin: Historische Darstellung des Prioritätsstreites (Dunstan, Freund, Beck). G. Arends[3]).

Acetylderivate von *Benzaconin* und *Aconitin.* W. R. Dunstan und F. H. Carr[4]).

Dibenzaconin und Tetramethylaconin. W. R. Dunstan und F. H. Carr[5]).

Pseudoaconitin. Constitution. Dieselben[6]).

Tropinsäure II. aus Dihydroxytropidin (I). R. Willstätter[7]).



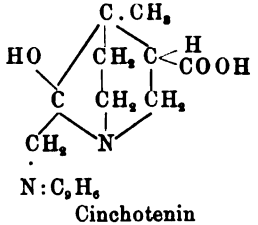
Tropinsäure. Aufspaltung. Derselbe[8]).

i-Tropinsäuredimethylester, $C_8H_{11}O_4N(CH_3)_2$. Oel, Siedep. 268 bis 272°, Pikrat, Schmelzp. 121°. Der active Ester hat dieselben Eigenschaften. Methylderivate.

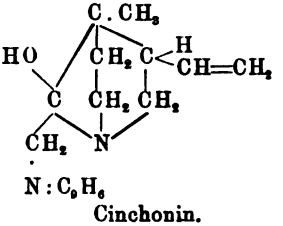
Cinchonin.

Cinchonin. Einwirkung von Natrium und Amylalkohol. F. Konek von Norwall[9]).

Cinchonin. Constitution:



Cinchotenin



Cinchonin.

Cinchotoxin, $C_{19}H_{22}ON_2$ (aus Cinchonin), Schmelzp. 58 bis 60°. Physiologische Wirkungen in Folge der Sprengung der C–N-Bindung vollständig verändert, nicht antipyretisch, aber toxisch, wie Digitoxin. Vermuthlich identisch mit Pasteur's *Cinchonicin.* Darstellung, Eigenschaften, Reactionen und Vergleich

[1]) Ber. 28, 1379—1382. — [2]) Chem. News 71, 694. — [3]) Pharm. Zeit. 40, 174. — [4]) Chem. News 71, 99; Chem. Soc. J. 67, 459—467. — [5]) Chem. News 72, 279. — [6]) Daselbst, S. 59; Chem. Soc. J. Proc. 1895, 154. — [7]) Ber. 28, 2277—2780. — [8]) Daselbst, S. 3271—3292. — [9]) Daselbst, S. 1637—1641.

Digitized by Google

beider Körper. Refractometrische Messungen von Cinchotinbichlorhydrat, Cinchoninbichlorhydrat, Cinchen, Dihydrocinchen. W. v. Miller und Rhode[1]).

Hydrirtes Cinchonin. Chlorcinchonin von Zorn und Hydrochlorapocinchonin sind identisch, aber vom Hydrochlorcinchonin verschieden, da erstere mit Kali stark linksdrehendes β-Isocinchonin, letzteres rechtsdrehendes Isocinchonin geben. O. Hesse, vergl. F. Konek von Norwall[2]).

Hydrocinchonin. Derselbe[3]).

Cinchonicin, $C_{19}H_{22}ON_2$; trikline Prismen, an der Luft rasch verändert, Schmelzp. 49 bis 50°; $[\alpha]_D = +48{,}25°$ (Alkohol), Salze, Alkylhalogenate. F. Roques[4]).

Cinchonin I. und *Cinchotenin* II. Constitutionsdiscussion.

I. $C_{17}H_{18}N_2{<}^{C_2H_2}_{OH}$ $\qquad$ $C_{17}H_{18}N_2{<}^{COOH}_{OH}$

Benzoylcinchonin, Chlorhydrat, Oxydation; Aethylester, Acetyläthylester.

Cincholoiponsäure, *Cincholoipon.* Zd. H. Skraup[5]).

Cinchotin und *Hydrochinin.* Einwirkung von Jodwasserstoff. G. Pum[6]).

Cinchotenin (aus Cinchonidinsulfat). Einwirkung von Jodäthyl. Aethylcinchoteninchlorhydrat, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)N_2O_3 \cdot 2\,HCl$, Schmelzp. 231 bis 232° (unter Zersetzung).

Aethyläther, Schmelzp. 210,5°. — Andere Jodäthylderivate und Reactionen. F. Ratz[7]).

Begründung des Vorhandenseins einer Vinylgruppe in Cinchoninderivaten. Zd. H. Skraup[8]).

Cinchotenin (vergl. Ratz). Phosphorpentachlorid erzeugt *Acthylcinchonetin*, Schmelzp. 210,5°. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. P. Fortner[9]).

Untersuchungen über die Löslichkeit des *Chinins* in den Alkalilösungen. E. Doumer und E. Deraux[10]).

Chininmethylhydrat, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3 \cdot OH$, Sulfat, Carbonat. O. Hesse[11]).

Chinin. Hydrirung. E. Lippmann und F. Fleifsner[12]).

---

[1]) Ber. 28, 1056—1077. — [2]) Daselbst, S. 1421—1426; 1843—1844. — [3]) Monatsh. Chem. 16, 321—332. — [4]) Compt. rend. 120, 1170—1173. — [5]) Monatsh. Chem. 16, 159—179. — [6]) Daselbst, S. 68—74. — [7]) Daselbst 15, 787—802. — [8]) Ber. 28, 12—16. — [9]) Monatsh. Chem. 16, 62—67. — [10]) J. Pharm. Chim. 1, 50—59. — [11]) Ber. 28, 1298—1302. — [12]) Monatsh. Chem. 16, 630—637.

Digitized by Google

Apochinin und seine Aether. Der Abspaltung der Methylgruppe aus dem Chinin geht eine Isomerisation dieser Base voraus. Einwirkung von Chlor- und Jodwasserstoff auf Chinin. *Apochinin*, reguläre Krystalle, Schmelzp. 210°. Chlorplatinat; Oxalat. *Aethyl*derivat, körnige Krystalle, Schmelzp. 182°. Pt-Salze.

Dieselben [1]).

Apochinin. Polemik gegen O. Hesse. Drehwerth $[\alpha]_D = -217{,}1°$. E. Lippmann [2]).

Merochinen. Brom- und Oxyderivate. W. Königs [3]).

Nachweis des *Vinylrestes.* Zd. H. Skraup [4]).

Morphin und -Chlorhydrat. Krystallwassergehalt.

W. Götlich [5]).

Angosturaalkaloide. H. Beckurts [6]).

Alkaloide aus Cannabis indica und sativa.

F. Marino-Zuco und G. Vignolo [7]).

Alkaloide aus Berberis aquifolium. H. Pommerehne [8]).

Oxyacanthin aus Berberis aquifolium, $C_{19}H_{21}O_3N$; $[\alpha]_D = +174°\,5'$, Salze; Jodmethylat. Aufserdem Berberin, Berbanin.

Derselbe [9]).

Chelidoniumalkaloide. N. A. Orlow [10]).

Corydalin [11]): Die Alkaloide von Corydalis cava und Corybulbin [12]). J. J. Dobbie und A. Lander.

Zur Kenntnifs der Hydrastis canadensis und ihrer Alkaloide. I. *Hydrastinin.* K. v. Bunge [13]).

Alkaloid aus Lupinus albus, $C_{15}H_{24}ON_2$. Krystallmessung.

E. Sacchi [14]).

Alkaloid aus Lupinus albus. Bromhydrat, $C_8H_{13}ON.HBr$, Krystalle, Zersetzung, 233 bis 234°, $[\alpha]_D = -5°\,60'$. Zersetzungsproducte. A. Soldaini [15]).

Extractionsmethoden l. c. [16]).

---

[1]) Monatsh. Chem. **16**, 34—44. — [2]) Ber. **28**, 1971—1972. — [3]) Daselbst, S. 1986—1991. — [4]) Monatsh. Chem. **16**, 159—179. — [5]) Arch. Pharm. **233**, 631. — [6]) Arch. Pharm. **233**, 410—433. — [7]) Atti R. Acc. dei Lincei Roma **4**, I, 446—451. — [8]) Arch. Pharm. **233**, 161—174. — [9]) Daselbst, S. 127—160. — [10]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland **34**, 369—371. — [11]) Chem. Soc. J. **67**, 17—25. — [12]) Daselbst, S. 25—30. — [13]) Arb. d. pharmakol. Instituts zu Dorpat **11**, 12, 119—252. — [14]) Zeitschr. Kryst. **24**, 318. — [15]) L'Orosi **18**, 37—48. Ref. Chem. Centralbl. 1895, II, S. 162. — [16]) Daselbst, S. 163.

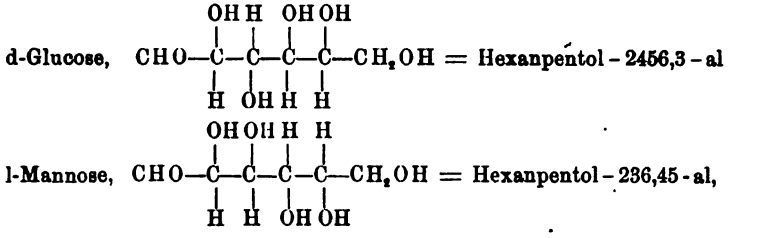
Digitized by Google

Matrin, Alkaloid aus Sophora angustifolia. P. C. Plugge[1]).
Untersuchung des *Senecionins* und des *Senecins*. A. Grondval und H. Lajoux[2]).

III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.

Allgemeines.

R. Lespieau machte Vorschläge[3]) zur Ausdehnung der vom Genfer Nomenclaturcongrefs vereinbarten Bezifferung auf stereoisomere Verbindungen. Der Grundgedanke ist der, dafs bei gesättigten Verbindungen die Ziffern so auf einander folgen, dafs die ihnen entsprechenden Atome oder Gruppen auf derselben Seite der Kette liegen, z. B.:



Ein Komma trennt diejenigen Ziffern, welche für die andere Seite der Kette gelten. Die Ziffern (in obigem Beispiele 6), welche keine räumliche Bedeutung haben, werden der ersten Serie zugeschrieben.

K. Auwers[4]) geht von den relativen Mengenverhältnissen aus, in welchen die beiden sym-*Dimethylglutarsäuren* bei Verkettungsreactionen neben einander entstehen, und constatirt, dafs sechs dieser Reactionen beide Isomere in gleicher Menge liefern, eine siebente aber (Natriumcyanpropionsäureester und Methylen jodid) ganz überwiegend die maleïnoide Säure. Seine Ausführung, wie die Symmetrieverhältnisse die *Bildung neuer Molekeln* bestimmend beeinflussen, können leider im Auszuge nicht wiedergegeben werden.

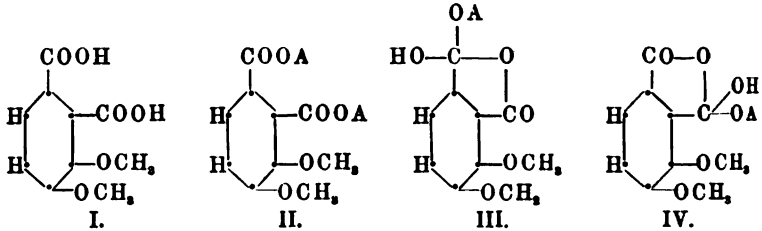
R. Wegscheider[5]), welcher beobachtet hat, dafs α- (I.) und β-(II.) Hemipinpropylestersäuren in je zwei „physikalisch-isomeren"

---

[1]) Arch. Pharm. 233, 441—448. — [2]) Compt. rend. 120, 1120—1123. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 105. — [4]) Ann. Chem. 285, 275—281. — [5]) Monatsh. Chem. 16, 152.

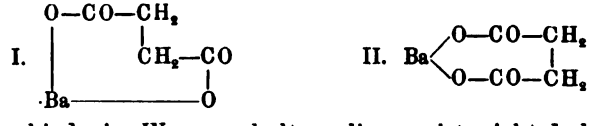
Digitized by Google

Formen auftreten, findet keine Veranlassung, die Isomerie durch Heranziehung der Dioxylactonformel (III.) und (IV.):



zu erklären, „da es viele organische Körper giebt, bei denen eine structurchemische Erklärung dieser Erscheinungen aussichtslos ist".

M. Siegfried[1]) rechnet mit der Möglichkeit, dafs das leicht lösliche Baryumsalz der *Bernsteinsäure* die labile (I.), das schwer lösliche die Form II. besitze:



Ob Unterschiede im Wassergehalt vorliegen, ist nicht bekannt.

E. Buchner[2]) äufsert sich gelegentlich seiner vergleichenden Untersuchungen über die Polycarbonsäuren des Trimethylens, dafs man diesem Ringe nicht die Sachse'sche „symmetrische Normalconfiguration" des Hexamethylens zu Grunde legen darf[3]), da diese keine Cis-trans-Isomerie der Biderivate zulasse, wie sie factisch bei den Trimethylenderivaten vorliegt. Vergl. hierzu auch: W. H. Perkin jun.[4]).

Trimethylen und *Terebenthen.* Berthelot[5]) äufsert sich auf Grund des thermochemischen Vergleichs dieser Körper mit ihren *Isomeren* folgendermafsen: „Das Terebenthen besitzt eine von der seiner Isomeren wesentlich verschiedene Constitution. Sein sowie des Trimethylens Ueberschufs an Energie erschöpft sich in der Bildung von Verbindungen, also solcher Körper, auf welche die Chemiker die Constructionen ihrer modernen Formeln gründen, sei es in der Ebene oder im *Raume.*" Er betrachtet die beiden Substanzen als *neue Typen*, die sich durch Beweglichkeit und ihre Reserveenergie charakterisiren: es sind dynamisch-isomere. Ihre Constitution kann nicht ringförmig sein, da die Sprengung des Ringes Energie

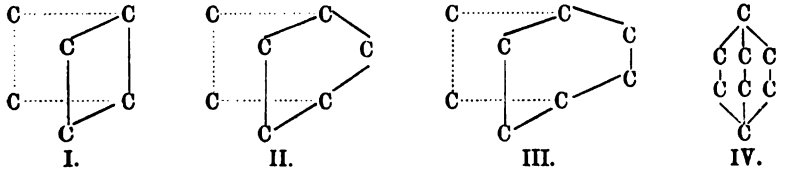
[1]) Ber. 28, 515. — [2]) Ann. Chem. 284, 208. — [3]) Ber. 23, 1365. — [4]) Chem. Soc. J. 65, 572. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 4, 116; 5, 506, 539.

Digitized by Google

verbrauchen würde. Wie man sieht, findet in diesen Ueberlegungen die Baeyer'sche Spannungstheorie keine Berücksichtigung. Isomere Kohlenwasserstoffe ähnlicher Constitution und gleichen Sättigungsgrades (Metamerie, Stellungsisomerie und Stereoisomerie) haben sehr nahe übereinstimmende Bildungswärmen (l. c., S. 538).

O. Aschan: Structur- und stereochemische Studien in der Camphengruppe, Helsingfors, Druckerei der finnischen Literaturgesellschaft 1895, S. 122. Zur Theorie doppelter resp. dreifacher Ringsysteme.

Aehnliche Spannungsverhältnisse, wie sie A. v. Baeyer[1]) in den einfachen Polymethylenverbindungen annimmt, müssen auch im Molekül der Körper mit doppelten Ringkernen herrschen. Aus der Voraussetzung, dafs die Kohlenstoffatome, welche die doppelcyklischen Kernsysteme bilden, diejenige gegenseitige Stellung einnehmen, welche der geringsten Spannung entspricht, folgt zunächst nicht unbedingt, dafs die Ringatome in jedem beliebigen Doppelsystem in zwei Ebenen vertheilt werden müssen. Sind *zwei* Kohlenstoffatome für die beiden Ringsysteme gemein, so sind die Ringatome in je *zwei* (I.), gehören drei (II.) oder vier (III.) gleichzeitig zu beiden Ringen, so sind sie auf je *drei* Ebenen vertheilt:



I. II. III. IV.

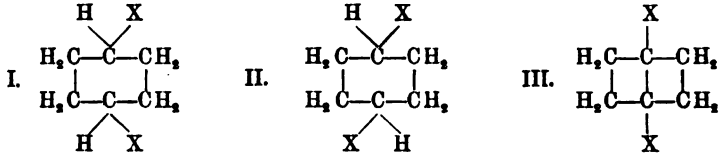
Der letztere Fall (III.) besitzt gar keine Spannung, wie man sich an dem aus der Cis-Configuration des Hexamethylens[2]) abzuleitenden Modell überzeugen kann (IV.).

Aschan nimmt an, dafs die skizzirte ideale Lage nur für den Fall, dafs Wasserstoffatome die Kohlenstoffatome sättigen, in Betracht kommt, dafs der Eintritt anderer Atome oder Gruppen eine „kleine Verrückung" der C-Atome aus der Ebene bewirke, dafs diese Verrückung aber der herrschenden Spannung wegen nicht grofs sein kann, so dafs die Ableitung der *Isomerie*verhältnisse von obigen Schemata ihren Ausgang nehmen darf.

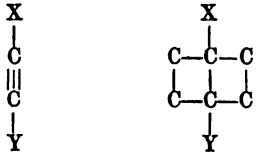
Der Unterschied der Isomeriemöglichkeiten bei Doppelringen gegenüber den monocyklischen Systemen erhellt zunächst aus folgenden Beispielen:

[1]) Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch d. Stereochemie, S. 51. — [2]) Daselbst, S. 109, 440.

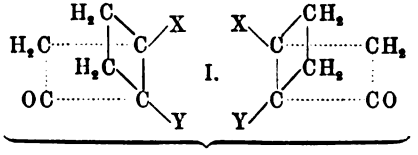
Digitized by Google



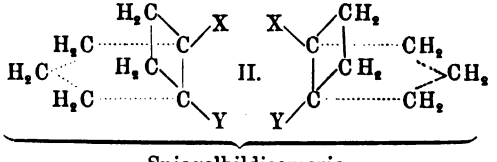
I. und II. (Hexahydrobenzolderivate) existiren bekanntlich im Einklange mit der Theorie in je *zwei* Modificationen. Das Schema III. läfst keine Isomerie erwarten. I. und II. stehen zu III. im Verhältnifs von Aethylen- zu Acetylenbindung. Wie beim Acetylen tritt auch, falls XX ungleich sind, keine Aenderung der Verhältnisse ein:



Tritt aber eine weitere Veränderung ein, so hört die Analogie mit dem Acetylen auf. Es tritt, indem die *Kerne* durch Substitution (I.) oder Erweiterung (II.) einander ungleich werden, ***Asymmetrie*** ein, aus welcher zwei *optisch-isomere* Formen resultiren:



Spiegelbildisomerie.



Spiegelbildisomerie.

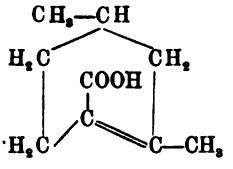
Im Falle I. bleibt die Asymmetrie und folglich die Spiegelbildisomerie auch erhalten, wenn X = Y ist.

Für die *Umlagerung* derartiger Isomeren müfste ein ganz bedeutender Energieaufwand nöthig sein, da nicht nur freie Atome, sondern ganze Ringsysteme gegen einander versetzt werden müssen.

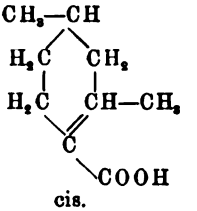
W. A Noyes[1]) discutirt die Isomerie der campholytischen Säure im Sinne der Raumformeln:

[1]) Ber. 28, 551.

Digitized by Google

I. 

cis-trans.

II. 

cis.

Bei I. sind das Carboxyl und das Methyl auf entgegengesetzten Seiten der Ringebene gedacht. II. würde eine mehr stabile Configuration ergeben.

A. Michael (Untersuchungen über Alloïsomerie)[1]) weist darauf hin, dafs Configurationsbestimmungen auf *drei* Annahmen begründet wurden: 1. die Anhydridbildung, aus welcher die räumliche Nähe der Carboxyle gefolgert wurde; 2. die relativ leichtere Abspaltung von Halogenwasserstoff bezw. Dihalogen, wenn Halogen und Wasserstoff bezw. die beiden Halogenatome „plansymmetrisch" zu einander sind, als wenn dieselben „centrisymmetrische" Stellungen einnehmen; 3. dafs die Kohlendioxydabspaltung aus Salzen von β-Halogensäuren nur vor sich geht, wenn Halogen und Metall „plansymmetrisch" gelagert sind. Der Autor bemängelt, dafs diese Annahmen keiner genügenden experimentellen Begründung unterworfen wurden, und behauptet, dafs die aus der Anhydridbildung abgeleiteten Configurationen der zweibasischen ungesättigten *Halogen*säuren denen gerade entgegengesetzt sind, die sich aus den Halogenwasserstoff-, Dihalogen- und Kohlendioxydabspaltungen ergeben.

A. Michael: Ueber die Gesetze der Alloïsomerie und Anwendung derselben zur Classificirung ungesättigter organischer Verbindungen[2]).

Aus seinen Experimentaluntersuchungen, deren Einzelheiten bei den betreffenden Verbindungen, sowie in dem Abschnitte über Reactionen im Folgenden erwähnt sind, leitet der Autor *zwanzig Gesetzmäfsigkeiten* ab, die dem gegenwärtigen Stande der Kenntnisse entsprechen. Diese Regelmäfsigkeiten, welche sich nicht im Auszug wiedergeben lassen, beziehen sich auf:

1. die physikalischen Eigenschaften (II.),
2. die Umlagerungsverhältnisse (III., IV., V., VI., VII., XVII.),
3. Abspaltung von Halogenwasserstoff (I., IX.), Brom (XI.),
4. Addition von Halogenwasserstoff (VIII., XVI.), Brom (X., XII.), Dihalogen (XV.),

[1]) J. prakt. Chem. 52, 289—372. — [2]) Daselbst, S. 344—365.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

5. Substitution von Halogen durch Wasserstoff (XIII.),
6. Zerfall der Silbersalze von Halogensäuren (XIV.).

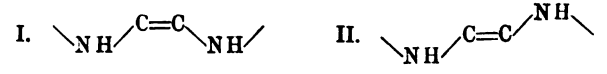
Aufser diesen auf die „fumaroiden und maleïnoiden (Allo-)Modificationen sich beziehenden Regeln" sind nur folgende zwei in allgemeiner Fassung bemerkenswerth:

„XVIII. Chlor und Brom sind nicht nothwendiger Weise gleichwerthige Elemente im alloïsomerischen Sinne. Man darf daher aus dem Verlaufe einer Reaction bei einem Bromderivat nicht schliefsen, dafs die entsprechende Chlorverbindung ein analoges Resultat ergeben wird, sondern es bedarf diese Annahme einer experimentellen Begründung." —

„XX. Die relative Positivität und Negativität eines ungesättigten Kohlenstoffatoms ist von der absoluten Entfernung desselben von den übrigen Atomen der Molekel abhängig, und das positiv-negative Additionsgesetz ist daher zur Ermittelung der gegenseitigen Lage solcher Atome anwendbar." Zu letzterem Gesetze folgt eine Erörterung der α-, β-, γ- und δ-Stellungen (l. c., S. 358).

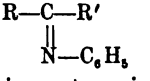
Endlich wendet sich A. Michael gegen die Wislicenus-van't Hoff'sche Configurationslehre, indem er besonders die Widersprüche aufdeckt, zu welchen die Thatsachen in der Crotonsäuregruppe gegenüber den Deductionen führen, und polemisirt gegen C. Liebermann, C. A. Bischoff, J. A. Wislicenus und J. H. van't Hoff[1]).

E. Schunck und L. Marchlewski[2]) erörtern die Isomerie von Indigotin (I.) und Indirubin (II.) im Sinne der Raumformeln:



finden aber die Thatsachen nicht damit im Einklang.

L. Simon[3]) hat Verbindungen des Typus:



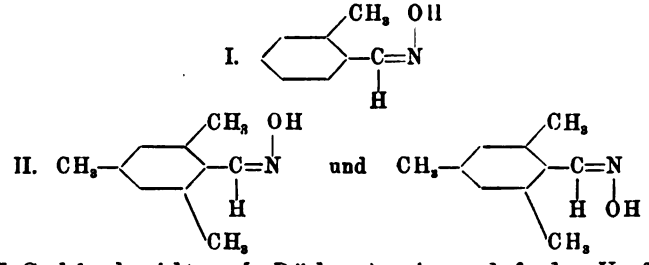
dargestellt und dabei *keine* stereoisomeren Anilverbindungen finden können. R = CH_3 oder C_6H_5; R′ = COOH, COOR′. Vergl. W. v. Miller und J. Plöchl[4]).

A. Hantzsch und A. Lucas[5]) constatiren, dafs die Beständigkeit gewisser **Oxim**formen abhängt von den im Benzolkern vorhandenen Substituenten, und dafs im Gegensatz zum o-Tolylald-

[1]) J. prakt. Chem. 52, 365—372. — [2]) Ber. 28, 540. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 334, 474. — [4]) Ber. 27, 1296. — [5]) Daselbst 28, 745.

Digitized by Google

oxim (I.) das Trimethylproduct (II.) beide Isomere zu fassen gestattet, und dafs diese erheblich stabiler, weniger leicht in einander umwandelbar sind als z. B. die Benzaldoxime:

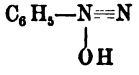


H. Goldschmidt u. L. Röder[1]) zeigen, dafs das Verfahren, Aldoxim in Natronlauge einzutragen und die dadurch bewirkten Aenderungen des Gefrierpunktes zu bestimmen, Schlüsse auf die Configuration der betreffenden Oxime zuläfst.

A. Hantzsch u. L. Mai[2]) stellten Versuche an, von Estern der Formel $\begin{matrix} C_6H_5—N \\ \| \\ R^2O—C—OR^1 \end{matrix}$ (asymmetrische Imidokohlensäureäther) Stereoisomere aufzufinden, fanden jedoch keine.

E. Bamberger: Herrn Hantzsch's neueste Ansichten über **Diazohaloide** (XXII. Mittheilung über Diazokörper)[3]). Der Autor polemisirt gegen die Auffassung von Hantzsch[4]) (s. u.), dafs die Diazohaloide

seien und betrachtet das Diazobenzolhydrat als



E. Bamberger[5]) constatirte, dafs die Diazoester sich wie normale Diazoverbindungen verhalten, dafs für die Existenz isomerer Ester in keinem Falle Andeutungen aufgefunden wurden. Diese Ester entstanden, gleichviel ob man die gewöhnlichen oder die Isodiazosilbersalze der Alkylirung unterwarf. In Bezug auf die *Diazosalze* bleibt der Autor bei seiner früher[6]) ausgesprochenen Ansicht, dafs dieselben dem Typus $\begin{matrix} C_6H_5—N—R \\ \| \\ N \end{matrix}$ ent-

[1]) Ber. 27, 2020. — [2]) Daselbst, S. 977—984. — [3]) J. pr. Chem. 51, 585—591. — [4]) Ber. 27, 3417; 28, 242, 444, 826. — [5]) Daselbst 28, 225. — [6]) Daselbst 27, 3417.

Digitized by Google

sprechen. Ob man dem labilen Diazosulfonat die Formel $\overset{C_6H_5N-SO_3K}{\underset{N}{\|}}$ (V. Meyer und P. Jacobsen, Lehrbuch der organ. Chemie II, S. 301) oder $C_6H_5-\bar{N}\equiv N-SO_3\overset{+}{K}$ zuertheilt, soll gleichgültig sein, da beide Formeln ausdrücken, dafs das Radical $C_6H_5N_2$ im labilen Salz kein Ion ist. Von Stereochemie braucht nicht die Rede zu sein.

„Die *Möglichkeit* der Stereomerie" — vom Autor schon früher[1]) zugegeben —, „ist auch jetzt unbestreitbar." Sollte sie bewiesen werden, so wäre noch nicht zu schliefsen, dafs auch die Diazo*hydrate* raumisomer sind.

E. Bamberger[2]) machte weiterhin ausführlichere Mittheilung über Phenylazonium, $C_6H_5-\overset{V}{N}\equiv N$; Phenylazo-, $C_6H_5-N=N$; Diazobenzol, $\overset{C_6H_5-N=N}{\underset{OH}{|}}$, und Isodiazobenzol, $C_6H_5-N=N-OH$, und drückte die Isomerie der Benzoldiazosulfonate durch folgende Formeln aus: $\overset{C_6H_5-N\equiv N}{\underset{SO_3K}{|}}$ labil; $C_6H_5-N=N-SO_3K$ stabil.

E. Bamberger[3]) besprach auch die Umlagerung der *Iso*diazo- in *normale* Diazokörper $R-N=N-OH \longrightarrow \overset{R-N-OH}{\underset{N}{\|}}$ und die Kuppelung normaler Diazoverbindungen. Ferner kritisirte er den Structuridentitätsbeweis der Diazocyanide von A. Hantzsch.

E. Bamberger[4]) discutirte ferner die Isomerieverhältnisse der *Azo*körper, von denen er drei Fälle voraussieht:

	Syn	Anti
$R-N\equiv N$	$R-N$	$R-N$
$\vert$	$\vert\vert$	$\vert\vert$
X	$X-N$	$N-X$
Normale.	Iso.	

Die von ihm an einzelnen Fällen beobachtete neue Isomerie der *Azofarbstoffe* kann seiner Ansicht nach von gleicher Art sein wie die der Diazohydrate, ohne es sein zu müssen. Man erhält ein Gemenge der isomeren Reactionsproducte sowohl aus der normalen, wie aus der Isodiazoverbindung. Isomerie wurde constatirt für: 1. $R = p\text{-}NO_2.C_6H_4$; $X = \alpha C_{10}H_6.OH$, sowie $X = \alpha C_{10}H_6.O.CO.CH_3$; 2. $R = \overset{1}{C}H_3, N\overset{3}{O_2}, C_6H_3\overset{6}{-}$; $X = \alpha C_{10}H_6, OH$, sowie $X = \alpha C_{10}H_6.O.CO.CH_3$.

---

[1]) Ber. 27, 2588. — [2]) Daselbst 28, 444—449. — [3]) Daselbst, S. 826—837. — [4]) Daselbst, S. 837—854.

Digitized by Google

E. Bamberger[1]) glaubt, dafs die früher von ihm bevorzugte Auffassung der Isodiazohydrate R—NH—NO ganz hinfällig geworden ist, da er die Bildung nach folgender Gleichung nachwies: $R—N=O + H_2N—OH = H_2O + R—N=N—OH$. Es sind also die „Isodiazoverbindungen" Oxime der Nitrosoderivate.

E. Bamberger und F. Meimberg[2]): „Einige weitere Beobachtungen über Azofarbstoffe." — Da die aus normalen und aus Iso-p-nitrodiazobenzol sowohl mit Methyl- wie Aethylanilin entstehenden Farbstoffe identisch sind, meinen die Autoren, dafs dies nicht eben zu Gunsten der sterischen Diazohypothese spreche, da man nicht einsehe, warum der Uebergang der normalen Diazokörper in Amido- und Diazoamidoverbindungen in den zahlreichen daraufhin geprüften Fällen ausnahmslos von einer „Drehung der Syn- in die Antistellung" begleitet sein soll.

Dafs es sich bei den früher beschriebenen isomeren Azofarbstoffen um Ortho- und Paraisomerie handelt (Hantzsch[3]), haben die Autoren gleichfalls constatirt.

Ad. Claus: Zur Discussion über das isomere Diazobenzolkaliumsulfit[4]). — Die Spaltung wird durch folgende Schemata ausgedrückt:

$$K—SO_2—O—N=N—C_6H_5 + HOH = K—SO_2—OH + C_6H_5—N=N—OH$$
$$K—O—SO_2—N=N—C_6H_5 + HOH = KO—SO_2—OH + C_6H_5—N=N—H(!)$$

H. Goldschmidt: „Ueber die isomeren Diazoverbindungen"[5]) bestimmte das kryoskopische Verhalten von Isodiazobenzolkalium und -natrium und äufsert sich dahin, dafs die isomeren Salze mit Metallen sich vom Diazobenzolhydroxyd (I.):

I. $C_6H_5—N=N—OH$ II. $C_6H_5—\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{N}}—Cl$

als Syn- und Antiform ableiten, dafs dagegen die Salze mit Säureresten, wie Diazobenzolchlorid, dem Typus II. entsprechen.

Für das p-Nitroisodiazobenzolnatrium glaubt der Autor die Annahme empfehlen zu sollen, dafs dasselbe der *Syn*reihe angehört, wie das entsprechende freie Hydroxyd, wegen seines Verhaltens beim Ionisiren und gegen Phenole.

A. Hantzsch und O. W. Schulze[6]) beschrieben isomere Diazocyanide, die sie für Raumisomere erklären. Die labile Modification, die direct aus Diazochloriden und Cyankalium entsteht,

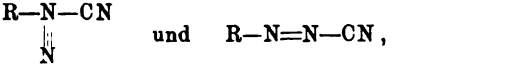
---

[1]) Ber. 28, 1218. — [2]) Daselbst, S. 1887—1897. — [3]) Daselbst, S. 1124. — [4]) J. pr. Chem. 51, 80—90. — [5]) Ber. 28, 2020—2027. — [6]) Daselbst, S. 666—676.

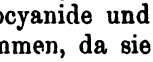
Digitized by Google

soll der Syn- (I.), die stabile Verbindung aber der Antiform (II.) entsprechen (R = p-Cl–C_6H_4–, und p-NO_2–C_6H_4–):

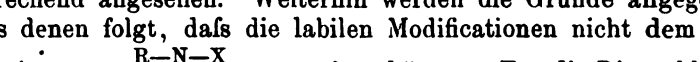
In dieser Mittheilung werden aufserdem die Formeln



ferner die ihnen analogen für Diazosulfonsäuren, Diazohydrate und Chloride besprochen.

A. Hantzsch[1]) discutirt die Isomerie der normalen Diazoverbindungen und der Diazohaloide und fafst die Diazosulfosäuren, Diazocyanide und Diazohydrate in eine Gruppe von Isomerieart zusammen, da sie vollständig analog sich verhalten. Die stabilen Modificationen werden allseitig als dem Typus R–N=N–X entsprechend angesehen. Weiterhin werden die Gründe angegeben, aus denen folgt, dafs die labilen Modificationen nicht dem Ammoniumtypus entsprechen können. Für die Diazochloride soll in festem Zustande eine andere Constitution als in wässeriger Lösung angenommen werden, nämlich  , und zwar in der Synform, welche die Zersetzungen erklärt.

Die wässerigen Lösungen werden durch folgende Schemata symbolisirt:



woraus durch weitere Umwandlung die dem Blomstrand'schen Chlorid entsprechenden Ionen (IV) gebildet werden *können*. Zu der letzten Annahme erscheint jedoch A. Hantzsch keine Veranlassung vorzuliegen. Im Gegentheil, die typischen Zersetzungen und Umsetzungen lassen sich nur durch die Auffassung der wässerigen Diazochloridlösungen als Lösung von „salzsaurem Syndiazobenzolhydrat" befriedigend erklären.

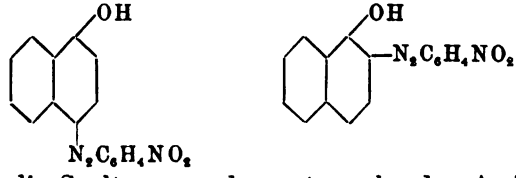
A. Hantzsch[2]) äufserte sich über die Isomerisation der Diazosulfanilsäure und der Diazoäther. Von der ersteren Verbindung wird angegeben, dafs die Beobachtungen Bamberger's[3]) über die Kuppelungsfähigkeit nicht zutreffend seien. Die Auffassung

[1]) Ber. 28, 676—687. — [2]) Daselbst, S. 741—744. — [3]) Daselbst 27, 684.

Digitized by Google

der Diazoäther als der Iso-Anti-Reihe angehörig wird gegen die Einwände v. Pechmann's[1]) und Bamberger's[2]) vertheidigt.

A. Hantzsch[3]) bemerkt zu den von E. Bamberger beobachteten isomeren Azofarbstoffen, daſs sie structurisomer im Sinne der Formeln:



seien, wie die Spaltung zu den entsprechenden Aminonaphtolen beweise.

A. Hantzsch[4]): „Diazoniumverbindungen und Diazoverbindungen." Der Autor unterscheidet nunmehr folgende Typen:

I. $\begin{matrix} R-N-X \\ \| \\ N \end{matrix}$ Diazonium: Salze des Diazobenzols mit Sauerstoffsäuren; wässerige Lösungen von Diazohaloiden.

II. R—N=N—X, normale Diazoverbindungen: Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide der sogenannten normalen Reihe. Die hier beobachteten Isomeren entsprechen den Syn- und Antiformen.

Weiterhin wird festgestellt, daſs Vertreter des Typus I. sich auſserordentlich leicht, durch Hydroxylionen spontan, in Synformen des Typus II. verwandeln, die rückläufige Umwandlung erfolgt durch Säuren. Die typische Diazospaltung:

$$R-N_2X = N_2 + RX; \qquad \begin{matrix} R-N \\ \| \\ X-N \end{matrix} = N_2 + \begin{matrix} R \\ | \\ X \end{matrix}$$

erfolgt sicher nur direct bei den Synformen.

Ringförmige Derivate werden in folgenden Typen unterschieden: a) innere Diazoniumsalze (betaïnartige), z. B. Diazosulfanilsäure, $R\left\langle\begin{matrix} N\equiv N \\ >O \\ SO_2 \end{matrix}\right.$; b) ringförmige Syndiazooxyde (Azimidanaloge), z. B. Syndiazophenol, $R\left\langle\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\right\rangle N$. Endlich wird für die Diazohaloiddoppelsalze unterschieden zwischen den Typen:

$\begin{matrix} R-N-Cl, HgCl_2 \\ \| \\ N \end{matrix}$, farblose, stabile, ammoniumähnliche Diazoniumhaloid-,

$\begin{matrix} R-N \\ \| \\ Cl-N \end{matrix}$, Cu_2Cl_2, farbige, labile, azoähnliche Syndiazohaloiddoppelsalze.

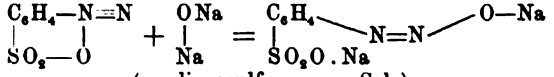
---

[1]) Ber. 28, 173. — [2]) Daselbst 27, 3412; 28, 225. — [3]) Daselbst, S. 1124—1126. — [4]) Daselbst, S. 1734—1753.

Digitized by Google

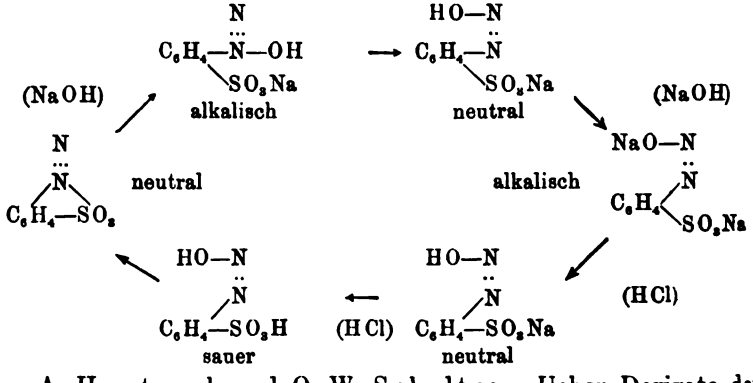
Die Beweise für diese Sätze basiren u. A. auf dem elektrischen Leitvermögen der als Diazoniumkörper angesprochenen Substanzen, auf der Analogie ihrer Salze mit sehr schwachen Säuren mit den Ammoniumsalzen, ferner auf dem Verhalten der einzelnen Typen bei verschiedenen Eingriffen.

A. Hantzsch und D. Gerilowski: „Ueber die Diazosulfanilsäure und ihre stereoisomeren Salzreihen[1])." — Die Salzbildung der Diazoniumsulfosäure wird folgendermafsen gedeutet:



(syndiazosulfonsaures Salz)

Die Isomerisation zum Antisalz erfolgt im festen Zustande, wenigstens solange das Salz noch wasserhaltig ist, nicht merklich. Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der beiden Natriumsalze, sowie die der Ionenzahlen ergab, dafs das normale (Syn-) Salz sich in wässeriger Lösung genau so ionisirt wie das Iso(Anti-)salz. Ersteres kann daher keine Diazoniumverbindung sein. Folgendes Schema zeigt, wie sich die Autoren die beobachteten Uebergänge vorstellen:



A. Hantzsch und O. W. Schultze: „Ueber Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren[2])." — Die stereoisomeren Diazocyanide, deren Hydrate früher als (I):

I. $R.N{=}NCN, H_2O$ II. $R.N{=}N.CO.NH_2$

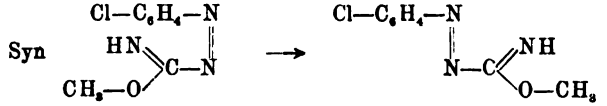
aufgefafst wurden, erwiesen sich als Amide II., und zwar liefern sie *identische* Producte, die der *Anti*reihe angehören.

Bei der Ueberführung der Diazocyanide in die Imidoäther wurde auch eine (Anti-) Form beobachtet. Die Autoren denken

[1]) Ber. 28, 2002—2012. — [2]) Daselbst, S. 2073—2082.

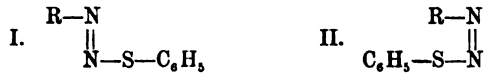
Digitized by Google

daran, daſs für die Einschiebung verschiedener Radicale in die *Syn*stellung nicht Raum genug vorhanden sei, so daſs gleichzeitig oder vorher die Anticonfiguration hergestellt wird:



A. Hantzsch[1]) betont und erklärt das Fehlen von Isomerie bei den Diazoperhaloiden: $\begin{matrix} R.N\ (X_1X_2X_3) \\ \vdots \\ N \end{matrix}$.

A. Hantzsch u. H. Freese[2]) konnten trotz eifrigen Suchens keine stereoisomeren *Thiodiazoäther*:



nachweisen. Den bisher isolirten Derivaten dieser Typen ertheilen sie die Anticonfiguration I. Andeutungen von der Existenz einer labilen Modification haben sich nur bei $R = p\text{–}Cl\text{–}C_6H_4$ gezeigt.

E. Knövenagel: „Zur Darstellung trockener Diazosalze“[3]) theilt mit, daſs vereinzelte Beobachtungen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen lassen, daſs man beim näheren Studium dieser Körper auf Isomerieerscheinungen stoſsen wird, die von Bedeutung für die Frage nach der Stereoisomerie der Diazoverbindungen sein können.

B. Marquardt, „Ueber die Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Cyanessigsäureäthylester“[4]), äuſsert sich in Betreff der Isomeriefrage dahin, daſs die stabilen (β-) Modificationen Phenylhydrazone sind, und daſs die labilen (α-) Modificationen die primär entstehenden Azokörper wären:

Beide Typen würden Veranlassung zu Stereoisomerie geben können. Die in zwei Modificationen neu gewonnenen Derivate s. unten. Durch Jod oder schweflige Säure wurde die labile Modification bei $R = Br_3C_6H_2\text{–}$ nicht verändert, während durch Jod (durch SO_2 nicht!) eine fermentartige Umlagerung in die stabile Form für $R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$ erreicht wurde. $R = HOCO\overset{1}{\text{–}}C_6H_4\overset{4}{\text{–}}$ gab

[1]) Ber. 28, 2754—2763. — [2]) Daselbst, S. 3237—3251. — [3]) 2048—2060. — [4]) J. pr. Chem. 52, 160—176.

Digitized by Google

nur eine Modification, die sich durch Alkali und Kohlensäure oder Essigsäure nicht umlagern liefs, ebenso lagerte Kohlensäure nicht um, als das Kalisalz von R = $HO-\overset{1}{C_6}H_4-\overset{4}{}$ verarbeitet wurde.

H. v. Pechmann u. L. Frobenius[1]) sind der Ansicht, dafs die Isomerie des p-*Nitrodiazobenzolmethyläthers* (I.) und p-Nitrophenylmethylnitrosamins (II.):

I. $NO_2.C_6H_4-N=N-O-CH_3$ II. $NO_2.C_6H_4-N(-CH_3)-NO$

im Sinne dieser Formel gedeutet werden mufs und nicht, wie A. Hantzsch (Ber. 27, 1702, 2968, 3527) will, als Raumisomerie:

$NO_2.C_6H_4-N(=N-OCH_3)$ $NO_2.C_6H_4-N(=N-CH_3O)$

Ferner scheint auch ihnen die Raumisomerie für die *benzoldiazosulfosauren Salze* in Uebereinstimmung mit E. Bamberger's[2]) Erörterungen nicht hinreichend gerechtfertigt.

H. v. Pechmann[3]) führte Versuche mit Benzolsulfinsäurederivaten des Diazobenzols, $R-N=N-SO_2-C_6H_5$, an, welche seiner Ansicht nach gegen die Hantzsch'sche Hypothese von der Raumisomerie der beiden benzoldiazosulfosauren Salze sprechen.

R. Walther: „Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen[4])." Das *freie Diazobenzol* soll durch den Ausdruck: $C_6H_5-N=N(-H)=O$ wiedergegeben werden.

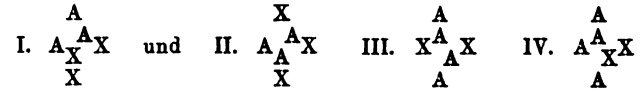
H. N. Stokes[5]) weist darauf hin, dafs die Ausdehnung der Stereochemie auf die **anorganischen** Verbindungen erforderlich sei, und glaubt, dafs z. B. von den *metaphosphorigen* Säuren in Zukunft sich einige als Stereoisomere erweisen werden. Ferner macht er auf die Bedeutung der Stereochemie für die Fermentwirkung und die physiologischen Processe aufmerksam.

A. Werner: „Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen[6])." Entgegnung auf S. A. Jörgensen's Angriffe (s. 1894). Die Isomerie der Verbindung $Ca(NO_2)_3(NH_2)_3$ wird vom Octaëder abgeleitet und dieses Salz als der erste Vertreter des Typus A_3MX_3 (I. und II.) näher discutirt:

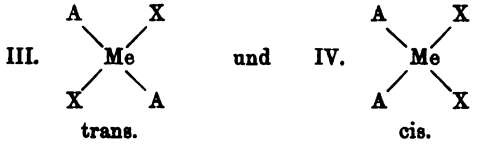
---

[1]) Ber. 28, 174. — [2]) Daselbst 27, 2582, 2930, 3412. — [3]) Daselbst 28, 861—863. — [4]) J. pr. Chem. 51, 528—531, 581—584. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 17, 499. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 153—197.

Digitized by Google

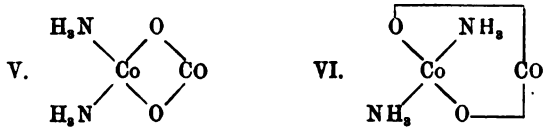


Für den Typus A_4MX_2 ergeben sich die Octaëderbilder III. und IV. Die letztere Isomerie erscheint in Bezug auf das im Centrum des Octaëders gelegene Metallatom als die Cis- und Transisomerie:

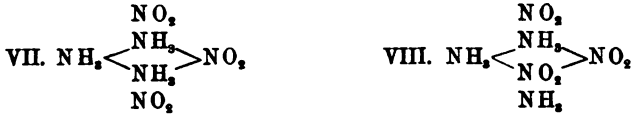


trans. cis.

Hier wie sonst sollen die cis-Formen die *labilen* sein. Danach müfsten die Violeoformen bei den Kobaltverbindungen der cis-Reihe, die beständigen Praseoformen der trans-Reihe angehören. Der gleiche Schlufs ergiebt sich aus der Ueberlegung, dafs sonst die cis-Formen die zum Ringschlufs geeigneten sind (z. B. Maleïnsäuretypus), denn auf die Carbonatotetramminsalze bezogen ergiebt sich Ring für die cis-Form (V.), nicht aber für die trans-Form (VI.):



Die Triamminitrite von Gibbs (VII.) und von Erdmann (VIII.) erhalten die folgenden Symbole:



Aus beiden Triamminnitriten entstehen *Flavosalze*, für die, wie bei den Violeosalzen, die *cis*-Isomerie aus den Configurationssymbolen abgeleitet wird.

Aus der Abhandlung „Ueber Beziehungen zwischen Coordinations- und Valenzverbindungen“ (l. c., S. 193) sei hier die Illustration des „Grundgesetzes“ citirt, das die Bildung von Phosphor- und Schwefelverbindungen regulirt, und nach welchem das Bestreben des im Mittelpunkt befindlichen Elementes, vier Radicale in der Ebene um sich zu gruppiren, zu Tage tritt:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}O\\ OPO\\ O\end{matrix}\right\}H_3 \qquad \left.\begin{matrix}O\\ OPH\\ O\end{matrix}\right\}H_2 \qquad \left.\begin{matrix}O\\ OPH\\ H\end{matrix}\right\}H \text{ etc.}$$

$$\left.\begin{matrix}O\\ OSO\\ O\end{matrix}\right\}H_2 \qquad \left.\begin{matrix}O\\ OSH\\ O\end{matrix}\right\}H \qquad \left.\begin{matrix}H\\ OSH\\ O\end{matrix}\right\}$$

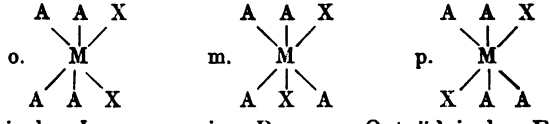
A. Werner: „Beitrag zur Constitution anorganischer Verbindungen", IV. Mittheilung.

I. Theorie der *Oxysalze*[1]). — Auf die vom Autor eingeführten beiden Hauptclassen von Molekel- (Coordinations-) Verbindungen dem räumlichen Radical MR_6 und dem planen Radical MR_4 werden diejenigen Typen bezogen, welche zweiwerthige Metalloide enthalten, so dafs in letzterem das Metalloid, z. B. Sauerstoff, nur eine Coordinationsstelle besetzt: YMX_5 und nicht YMX_4. Weiterhin werden die Sauerstoffsalze als „primäre Molekelverbindungen" charakterisirt. Der Uebergang dieser, z. B. bei der Schwefelsäure in die „reine Valenzverbindung", ist durch die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs und die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt. Sauerstoffsalze mit planen Radicalen MA_4 sind die überwiegenden, die Bildung der dem höheren Typus MA_6 entsprechenden tritt viel seltener ein, nur Ueberjodsäure $H_5(JO_6)$ und $Ba_5(JO_6)_2$ scheinen die einzigen sicher gestellten Beispiele zu sein.

$$\begin{matrix}O\\ OSH_2\\ O\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}O\\ \|\\ O{=}S{-}OH\\ |\\ O\\ H\end{matrix}$$

II. Theorie der *Molekelverbindungen.* Als Princip wird der Satz aufgestellt: Auch dann, wenn, nach der Valenzzahl zu schliefsen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft erscheint, besitzen dieselben trotzdem in vielen Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau complexer Molekeln zu betheiligen.

A. Die *Coordinationszahl.* Die dem Grenztypus MA_6 entsprechenden Anordnungsmöglichkeiten werden discutirt: 1. Plane Lagerung, die, wie beim Benzol, zu *drei* Isomeren X_2MA_4 führt:

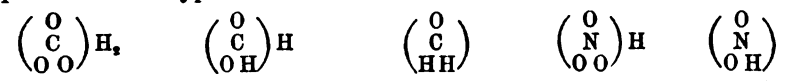


2. Symmetrische Lagerung im Raume: Octaëdrische Form mit *zwei* Isomeren. Der Thatsachenbefund spricht für die letztere Anordnung: Eine grofse Anzahl von Elementaratomen besitzt die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 9, 382—417.

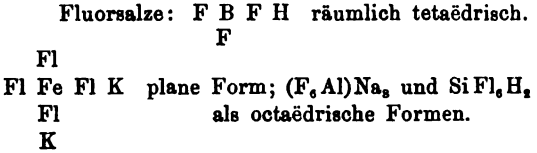
Digitized by Google

Eigenschaft, mit sechs anderen Atomen in räumlich symmetrischer Anordnung in directer Bindung zu stehen. Beispiele der Isomeriepaare: $Cl_4Pt(NH_3)_2$; $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$. — Auf die Frage: wodurch wird die Anzahl der Atome und Radicale, welche mit einem Atom in directer Bindung stehen, bedingt? antwortet der Autor zunächst mit der Einführung des Begriffes „räumliche und plane Coordinationszahl". Die bei vielen Elementen übereinstimmende Coordinationszahl ist auf eine einfache Raumfrage zurückzuführen und kann nicht bedingt sein durch die in den Atomen enthaltene Energiemenge, sie ist unabhängig von der Valenzzahl und nur abhängig von der Gröfse des der Atomsphäre direct benachbarten Raumes: so wird die Coordinationszahl zur blofsen „Raumzahl". In welchen Grenzen diese von dem bestimmbaren Atomvolumen abhängig ist, erscheint zur Zeit indiscutabel. Bei Elementen mit kleinstem Atomvolumen beträgt sie nur vier. Die zur *räumlichen* Configurationszahl sechs gehörende *plane* Configurationszahl ist gleich vier. Der räumlichen Coordinationszahl vier entspricht als plane drei. Typen:



Kohlensäure. Ameisensäure. Formaldehyd. Salpeter-, salpetrige Säure.

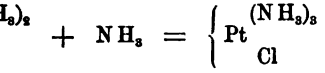
B. Allgemeine Theorie der *Molekelverbindungen.* 1. Verbindungen erster Ordnung; 2. Entwickelung der Theorie der Molekelverbindungen: a) solcher, die durch *Anlagerung* entstanden sind. Unter ihnen werden z. B. charakterisirt:



Fluorsalze: räumlich tetaëdrisch.

plane Form; $(F_6Al)Na_3$ und $SiFl_6H_2$ als octaëdrische Formen.

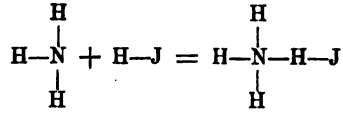
b) Molekelverbindungen, die durch *Einlagerung* entstanden sind, z. B.:



Durch diese indirecte Bindung wird eine leichtere Beweglichkeit des Säurerestes bedingt, die in den meisten Fällen in der in wässeriger Lösung leicht erfolgenden elektrolytischen Dissociation zu Tage tritt. Zum Schlufs äufsert sich A. Werner dahin, dafs

Digitized by Google

er in den Ammoniumverbindungen die negativen Reste nicht direct mit dem Stickstoffatom verbunden annimmt:



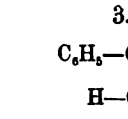
Specielle Fälle.

1. **Bestandtheile: C, H.** $C_{14}H_{12}$, *Stilben.* $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$. Die einzige seither bekannt gewordene Modification vom Schmelzpunkt 124° wird von A. Michael[1]) für fumaroid erklärt. Versuche, aus derselben eine isomere abzuscheiden, sowie Anlagerung von Brom an dieselbe: J. Wislicenus und F. Seeler[2]).

2. **Bestandtheile: C, H, Cl.** $C_{14}H_{10}Cl_2$, *Tolandichlorüre.* $C_6H_5.CCl:CCl.C_6H_5$. A. Michael[3]) hält die bei 63° schmelzende Modification für maleïnoid, die bei 153° schmelzende für fumaroid.

$C_6H_6Cl_6$, *Benzolhexachlorid.* Configurationssymbole in Monod's Stéréochimie[4]).

3. **Bestandtheile: C, H, Br.** $C_{14}H_{11}Br$, *Monobromstilben.*



a) flüssig = trans; b) Schmelzp. 31° = cis. Darstellung aus Stilbendibromüren. Umlagerungen. Configurationsbestimmung durch Kalihydrat. J. Wislicenus u. F. Seeler[5]).

$C_{14}H_{12}Br_2$, *Stilbendibromüre.*

α) = Anti, Schmelzpunkt 237°; β) = Para = Iso, Schmelzp. 110 bis 110,5°. Darstellung aus Stilben und Brom. Umlagerungen. Einfluſs verschiedener Bedingungen auf die Ausbeute. Ueberführung in Monobromstilben (s. o. $C_{14}H_{11}Br$). Dieselben[5]).

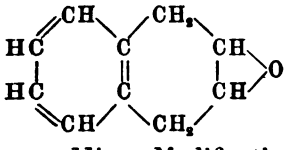
$C_{14}H_{10}Br_2$, *Tolandibromüre.* $C_6H_5.CBr:CBr.C_6H_5$. Schmelzpunkt 64°: maleïnoid, Schmelzp. 200°: fumaroid. A. Michael[6]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 350. — [2]) Ber. 28, 2695, 2697. — [3]) J. pr. Chem. 52, 350. — [4]) Paris 1895, S. 139. — [5]) Ber. 28, 2699—2703. — [6]) J. pr. Chem. 52, 350.

Digitized by Google

4. **Bestandtheile: C, H, O.** $C_{10}H_{10}O$, *Tetrahydronaphtylenoxyd.*



K. Haushofer[1]) beobachtete an dem von E. Bamberger und W. Lodter dargestellten, bei 43,5° schmelzenden, bei 257 bis 259° (715 mm) siedenden Körper das Auftreten einer *triklinen* und einer *monoklinen* Modification.

$C_{11}H_{10}O$, *Benzophenon.* $C_6H_5.CO.C_6H_5$. Refraction. J. F. Eykman[2]).

$C_5H_{12}O_2$, *Pentaglycol.* $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$. Schmelzp. 129°. Stabile und labile Modification. M. Apel und B. Tollens[3]).

$C_4H_6O_2$, *Crotonsäure.* $CH_3.CH:CH.COOH$. Thermochemisches: Berthelot[4]). — Molekularvolumina beider Isomeren: J. Traube[5]).

A. Michael studirte die Addition von Brom in Schwefelkohlenstofflösung an *Crotonsäure*[6]) und hält die Säure vom Schmelzpunkt 72° für fumaroid, die flüssige für maleïnoid[7]). J. A. Wislicenus[8]) giebt für letztere den Schmelzp. 15,5° an.

$C_5H_8O_2$, *Angelica- und Tiglinsäure.* $CH_3.CH:C(CH_3)COOH$. Thermochemisches: Berthelot[9]). — A. Michael[10]) hält erstere (Schmelzp. 45°) für maleïnoid, letztere (Schmelzp. 64°) für fumaroid. Vorkommen letzterer im *Jalapin* und Scammoniumharz. N. Kromer[11]).

$C_8H_{14}O_2$, *Hexahydrotoluylsäuren.*

$CH_2—CH_2—CH.CH_3$
$CH_2—CH_2—CH.COOH$

Hexahydro*ortho*toluylsäuren. Trans: Schmelzp. 50 bis 52°, Siedep. 240 bis 241°; durch Reduction der o-Toluylsäure. Cis: flüssig, Siedep. 236,5 bis 237°; aus Methylhexamethylendicarbonsäure. Die Säuren können durch Erhitzen mit Salzsäure theilweise in einander verwandelt werden. W. Goodwin und W. H. Perkin jun.[12]).

$C_{18}H_{34}O_2$, Oelsäure, Elaïdinsäure. Thermochemisches: Berthelot[13]). — A. Michael[14]) erklärt erstere (Schmelzp. 14°) für maleïnoid, letztere (Schmelzp. 51°) für fumaroid.

---

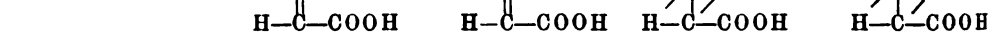
[1]) Ann. Chem. 288, 90. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 185. — [3]) Ann. Chem. 289, 36—46. — [4]) Ann. chim. phys. 6, 153, 188. — [5]) Ber. 28, 2726. — [6]) J. pr. Chem. 52, 291. — [7]) Daselbst, S. 349. — [8]) Chemikerzeit. 19, 1756. — [9]) Ann. chim. phys. 6, 153, 188. — [10]) J. pr. Chem. 52, 349. — [11]) Zeitschr. österr. Apoth.-V. 49, 437—443. — [12]) Chem. Soc. J. 67, 119. — [13]) Ann. chim. phys. 6, 154, 188. — [14]) J. pr. Chem. 52, 349.

Digitized by Google

$C_{22}H_{42}O_2$, *Brassidin-* und *Erucasäure.* Thermochemisches: Berthelot[1]). — A. Michael[2]) hält erstere (Schmelzp. 65°) für fumaroid, letztere (Schmelzp. 35°) für maleïnoid.

$C_9H_8O_2$, *Zimmtsäuren.* $C_6H_5.CH:CH.COOH$. Isozimmtsäure: Aus der sog. Glaser'schen *β*-Bromzimmtsäure, Schmelzp. 43,5 bis 46°. — *Krystallographisch* verschieden von der in Löslichkeit, Schmelzpunkt, im Verhalten zu Anilin und Schwefelsäure übereinstimmenden natürlich vorkommenden Isozimmtsäure (Liebermann). Darnach scheinen im Ganzen vier Modificationen zu existiren.

Die neue künstliche Isozimmtsäure geht in Allozimmtsäure (Schmelzp. 68°) über und umgekehrt. Für die Erklärung der Isomerie discutirt E. Erlenmeyer[3]) die folgenden Schemata:



Letztere Symbole mit freien Affinitäten würden den Isosäuren entsprechen.

Allozimmtsäure. Molekularvolum. J. Traube[4]). — Zimmtsäure, Allozimmtsäure: Thermochemisches. Berthelot[5]).

Zimmtsäure: Addition von Brom in ätherischer Lösung im Lichte liefert fast die theoretische Menge reinen Zimmtsäuredibromürs (Schmelzp. 195°). A. Michael[6]). — Derselbe[7]) erklärt die Zimmtsäure für fumaroid, die Allosäure (Schmelzp. 68°) für maleïnoid.

$C_{11}H_{10}O_2$, *Cinnamylidenessig = Phenylpentadiensäuren.* C_6H_5 $-CH=CH-CH=CH-COOH$. a) Schmelzp. 165°; b) allo: Schmelzp. 138°. Aus Cinnamylidenmalonsäure durch Chinolin. Trennung durch Piperidinsalz. Eigenschaften beider Säuren, Umlagerungen. C. Liebermann[8]).

$C_{18}H_{18}O_2$, *Diphenylpentamethencarbonsäure.*

a) Schmelzp. 186 bis 187°, warzenförmige Aggregate; b) Schmelzp. 150 bis 152°, krystallinisch. Entstehen neben einander aus beiden isomeren Dioxysäuren ($C_{18}H_{18}O_4$) bei der Reduction mit Jodwasserstoff. A. Pusch[9]).

---

[1]) Ann. chim. phys. 6, 154, 188. — [2]) J. pr. Chem. 52, 349. — [3]) Ann. Chem. 287, 1—25. — [4]) Ber. 28, 2727. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 6, 152. — [6]) J. pr. Chem. 52, 292. — [7]) Daselbst, S. 349. — [8]) Ber. 28, 1440—1448. — [9]) Daselbst, S. 2104—2106.

Digitized by Google

$C_7H_{12}O_3$, *Methoxycrotonsäureester.*

$$\begin{array}{l} CH_3-C-O.CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_2H_5.O.CO-C-H \end{array}$$

Diese „cis"-Form (Siedep. 187 bis 188° bei 725 mm) ertheilt H. v. Pechmann[1]) dem aus Diazomethan und Acetessigester entstehenden Ester, welcher circa 15° höher siedet als die von E. Encke[2]) erhaltene trans-Verbindung. Bei der Verseifung entsteht dieselbe Methoxycrotonsäure wie aus dem trans-Körper.

$C_7H_{12}O_3$, *Methylacetessigsäureester.* P. C. Freer[3]) nimmt zwei geometrisch-isomere Methylacetessigester an

$$\begin{array}{l} CH_3-C-OH \\ \quad\quad\;\; \| \\ COOR-C-CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3-C-OH \\ \quad\quad\;\; \| \\ CH_3-C-COOR \end{array}$$

Der erstere giebt ein γ-Bromderivat, welches *leicht* (bei 100°) unter Verlust von Bromäthyl in Tetrinsäure übergeht:

$$\begin{array}{l} Br.CH_2-C-OH \\ \quad\quad\;\; \| \\ RO.CO-C-CH_3 \end{array} = RBr + O\begin{array}{l} \diagup CH_2-C-OH \\ \quad\quad\;\; \| \\ \diagdown CO-C-CH_3 \end{array}$$

Der zweite γ-Brommethylacetessigester, $\begin{array}{l} Br.CH_2-C-OH \\ \quad\quad\;\; \| \\ CH_3-C-COOR \end{array}$ könnte erst nach und nach durch molekulare *Umlagerung* in Tetrinsäure übergehen.

$C_5H_6O_3$, *Brenzweinsäureanhydrid* = *Methylbernsteinsäureanhydrid.*

$$\begin{array}{l} CH_3.CH-CO \\ \quad\;\; | \quad\quad >O \\ \quad\;\; CH_2-CO \end{array}$$

Refractionsäquivalent. F. Anderlini[4]).

$C_7H_{10}O_3$, *Dimethylglutarsäureanhydrid.*

$$\begin{array}{l} CH_3.CH-CO \\ \quad\;\; | \quad\quad | \\ \quad\;\; CH_2 \;\; O \\ \quad\;\; | \quad\quad | \\ CH_3.CH-CO \end{array}$$

Schmelzp. 93,5°. Aus der Cis-Säure (Schmelzp. 128°) mit Essigsäureanhydrid: W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[5]). — Schmelzp. 94°; Siedep. 272°; 192° bei 15 mm; Krystallmessung. K. Auwers und J. F. Thorpe[6]).

$C_7H_{10}O_3$, *Trimethylbernsteinsäureanhydrid.*

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad >O \\ CH_3.HC-CO \end{array}$$

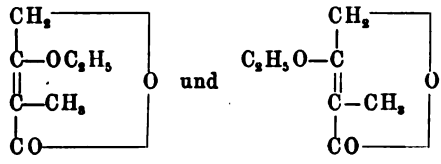
Schmelzp. 38,5°. Aus der Säure mit Essigsäureanhydrid. W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[7]). — Siedep. 227°; 106° bei 15 mm. K. Auwers[8]).

---

[1]) Ber. 28, S. 1627. — [2]) Ann. Chem. 256, 209. — [3]) Amer. Chem. J. 17, 791. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, II, 134. — [5]) Chem. Soc. J. 67, 428. — [6]) Ann. Chem. 285, 214, 338. — [7]) Chem. Soc. J. 67, 428. — [8]) Ann. Chem. 285, 214.

Digitized by Google

$C_7H_{10}O_3$, *Tetrinsäureäthylester.*



P. C. Freer und E. R. Miller[1]) erhielten aus tetrinsaurem Silber und Jodäthyl zwei Fractionen: a) flüssig, Siedep. 175 bis 176° bei 50 mm; b) Schmelzpunkt 28°, Siedep. 180° bei 43 mm. Die Autoren halten es nicht für unwahrscheinlich, dafs geometrische Isomerie im Sinne obiger Formeln vorliege.

$C_4H_2O_3$, *Maleïnsäureanhydrid.*

Refractionsäquivalent. F. Anderlini[2]).

Die Addition von Brom bei Anwesenheit von Chloroform liefert bei directer Sonnenbestrahlung Isodibrombernsteinsäureanhydrid. A. Michael[3]).

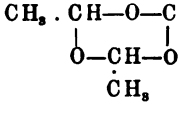
$C_5H_4O_3$, *Citraconsäureanhydrid.*

Addition von Brom im Sonnenlicht liefert Citradibrombrenzweinsäureanhydrid. Derselbe[4]).

$C_6H_6O_3$, *Pyrocinchonsäureanhydrid.*

$CH_3.C{-}CO$
$CH_3.C{-}CO$ >O. Refractionsäquivalent. F. Anderlini[5]).

$C_6H_{12}O_3$, *Met-* und *Paraldehyd.*



Bildungswärme aus den Elementen: Feste Form (Meta) +174,0 oder 58,0 × 3; flüssige Form (Para): +166,6 oder 55,5 × 3. Berthelot[6]).

$C_7H_6O_3$, *Furfuracrylsäure*: $C_4H_3O.CH{:}CH.COOH$.

Piperidinsalz: Schmelzp. 120 bis 126°; *allo*furfuracrylsaures Piperidin, Schmelzp. 130 bis 132°. C. Liebermann[7]) nahm verschiedene systematische Trennungsversuche mit der *Allo*säure (Schmelzp. 82 bis 88°) vor und erzielte unter anderem durch Verwendung des Piperidinsalzes (s. d. $C_{12}H_{17}NO_3$) *reine* Allosäure vom Schmelzp. 103 bis 104°, deren Eigenschaften angegeben werden. Krystallmessung der Allosäure (Schmelzp. 103°), Umlagerung durch Sonnenlicht, Einflufs des Jods. C. Liebermann[8]).

---

[1]) Amer. Chem. J. 17, 793. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 135. — [3]) J. pr. Chem. 52, 293. — [4]) Daselbst, 52, 293. — [5]) Gazz. chim. ital. 25, II, 135. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 6, 70. — [7]) Ber. 28, 129—134. — [8]) Daselbst, S. 1443—1448.

Digitized by Google

$C_{11}H_{12}O_3$, *Formylphenylessigester.*

Discussion dieser Typen für die *tautomeren* Formen. W. Wislicenus[1]).

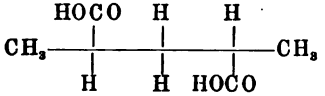
$C_6H_{10}O_4$, *α-Methyladipinsäure*, $HO.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$. Neben der bekannten Modification vom Schmelzp. 63 bis 64° [W. A. Bone und W. H. Perkin[2])] erhielt C. Montemartini[3]) aus dem Einwirkungsproduct von γ-Chlorbuttersäureester auf Natriummethylmalonester eine flüssige isomere Säure. Die Ueberführung der Säuren in einander gelang nicht. Es dürfte sich daher um eine Structurisomerie handeln.

$C_6H_{10}O_4$, *s-Dimethylbernsteinsäuren*, $HO.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).COOH$. Para- und Antiform: Thermochemisches. Berthelot[4]).

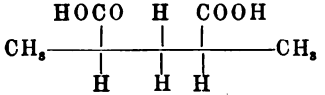
$C_7H_{12}O_4$, *s-Dimethylglutarsäuren*, $HO.CO.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).COOH$. K. Auwers[5]) theilt vorläufig mit, dafs zwei Modificationen existiren: fumaroid, Schmelzp. 140 bis 141°, und maleïnoid, Schmelzp. 127 bis 128°. Die Säure, Schmelzp. 102 bis 104°, ist ein Gemisch dieser beiden. Näheres sowie Derivate mit aromatischen Basen siehe Jahresbericht für 1896 nach der ausführlichen Mittheilung in Liebig's Annalen.

K. Auwers und J. F. Thorpe[6]) revidirten die verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung dieser Säuren angewendet worden waren.

Fumaroide, Schmelzp. 140 bis 141°. Spaltet beim Erhitzen auf 220° weder Wasser noch Kohlensäure ab. *Maleïnoid*, Schmelzp. 127°. Umlagerungsreactionen, Krystallform, Löslichkeit, Leitfähigkeit u. A. — Die von verschiedenen Autoren beschriebene Säure, Schmelzp. 102 bis 104°, ist ein *Gemisch* der beiden Modificationen. Die Trennung gelingt durch Acetylchlorid oder mittelst der Kalksalze. Auf Grund der Anhydrisirungsverhältnisse ertheilt K. Auwers den Säuren die folgenden Configurationen:



Fumaroid



Maleïnoid

[1]) Ber. 28, 770. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 115. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 113. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 6, 155. — [5]) Ber. 28, 267. — [6]) Ann. Chem. 285, 259—267, 310, 337.

Digitized by Google

Dimethylglutarsäure aus Trimethylcyanbernsteinsäureester: *Cis*: Schmelzp. 128°, $K = 0{,}0056$. W. A. Bone u. W. H. Perkin[1]).

$\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure, Schmelzp. 145 bis 145,5°. Darstellung aus der Oxysäure, $HO.CO.CH(CH_3).CH(OH).CH(CH_3).COOH$, durch Jodwasserstoff. S. Reformatzky[2]).

$C_7H_{12}O_4$, *Trimethylbernsteinsäure*. $HO.CO.C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOH$. K. Auwers[3]) kündigt an, dafs nur eine Modification existirt. Derselbe[4]) lieferte weiter Beweise dafür, dafs diese Säure, entsprechend der Theorie, nur in einer inactiven Form existirt. Vgl. K. Auwers und A. Oswald[5]).

Trimethylbernsteinsäure: aus Trimethylcyanbernsteinsäureester: Schmelzp. 151 bis 152°. $K = 0{,}0302$. W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[6]).

$C_8H_{14}O_4$, *Dimethyladipinsäuren*. $HO.CO.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$. *Para* (Schmelzp. 81 bis 81,5°). Monokline Rhomboëder. Axenverhältnifs und Winkel bestimmt; *Anti* (Schmelzpunkt 76 bis 76,5°), orthorhombische Prismen (Formen und Axenverhältnifs bestimmt. W. J. Pope[7]).

$C_9H_{16}O_4$, *α-Dimethylpimelinsäuren*.

$CH_2.CH(CH_3).COOH$
CH_2
$CH_2.CH(CH_3).COOH$

Aus Dimethyldiacetylpimelinsäurediäthylester. Para: Schmelzp. 81 bis 81,5°. Monosymmetrische Krystalle. Anti: Schmelzp. 76 bis 76,5°, orthorhombische Krystalle. F. St. Kipping[8]).

$C_4H_4O_4$, *Fumar-* und *Maleïnsäure*. $HO.CO.CH:CH.COOH$. Thermochemisches von beiden Säuren. Berthelot[9]).

Fumarsäure. Beobachtungen über den Schmelzpunkt (287 bis 288°) im geschlossenen und im offenen Röhrchen. A. Michael[10]).

Addition von Brom unter verschiedenen Bedingungen. Derselbe[11]).

$HO.CO—C—H$
$\quad\quad\quad\|$
$H—C—CO.O.N_2H_5 + 3H_2O$.

Fumarsaures Hydrazin. Aus der Säure und Hydrazinhydrat. Kleine Nadeln. Schmelzp. 157°. H. A. Försterling[12]).

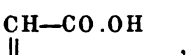
Maleïnsäure (1,94 Proc. pro 1 K), intravenös injicirt, tödtet einen Hund schnell. Fumarsäure bringt in gleicher Menge nur eine schwache, nicht giftige Wirkung hervor. A. Foderà[13]).

---

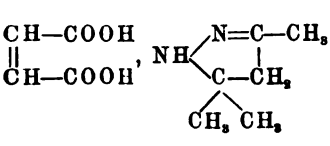
[1]) Chem. Soc. J. 67, 429. — [2]) Ber. 28, 3264. — [3]) Daselbst, S. 263. — [4]) Ann. Chem. 285, 241. — [5]) Daselbst, S. 283—309. — [6]) Chem. Soc. J. 67, 427. — [7]) Chem. News 71, 73; Zeitschr. Kryst. 24, 533—536. — [8]) Chem. Soc. J. 67, 139. — [9]) Ann. chim. phys. [7] 6, 155, 157. — [10]) Ber. 28, 1631. [11]) J. pr. Chem. 52, 294. — [12]) Daselbst 51, 398. — [13]) Chemikerzeit. 19, Rep. 407.

Digitized by Google

Maleïnsäure verwandelt sich in concentrirter Lösung beim Versetzen mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfocyanat in Fumarsäure. Dabei tritt eine geringe Menge Schwefelwasserstoff auf. A. Michael[1]).



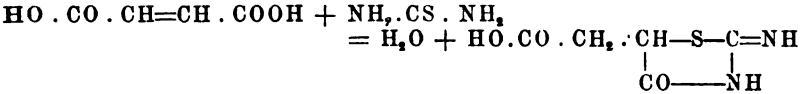
Maleïnsaures Hydrazin. Aus den Componenten. Weifses, lockeres Pulver, Schmelzp. 127°, bindet auch 2 Mol. H_2O. H. A. Försterling[2]). Aufserdem wurden *gelbe* Krystalle, $HO.CO.C_2H_2.COOH$, N_2H_4, erhalten[3]).



Maleïnsaures 3,5,5-Trimethylpyrazolin. Kleine Krystallnadeln, Schmelzp. 127°. Aus maleïnsaurem Hydrazin und Aceton. Alkalien, Carbonate, Ammoniak geben Trimethylpyrazolin und (in der Kälte) Maleïnsäure, in der Wärme Fumarsäure.

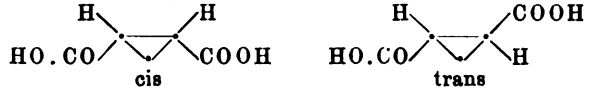
Methylalkohol und Chlorwasserstoff erzeugen Fumarsäuredimethylester. — Dasselbe Salz bildet sich auch aus Maleïnsäure und Trimethylpyrazolin. H. A. Försterling[4]).

Maleïnsäure giebt mit Thioharnstoff ein Thiohydantoïn. Derselbe Körper entsteht aus *Fumarsäure*:



R. Andreasch[5]).

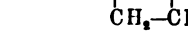
$C_5H_6O_4$, *Trimethylen-1,2-dicarbonsäuren*:



Cis: Schmelzp. 139°; trans: Schmelzp. 175°. Genauere Angaben über die Eigenschaften und Umlagerungen, Krystallform, Kalksalze. E. Buchner[6]).

$C_5H_6O_4$, *Citra-* und *Mesaconsäure*. $HO.CO.CH:C(CH_3).COOH$. Thermochemisches. Berthelot[7]).

$C_6H_8O_4$, *Tetrylendicarbonsäuren*.



A. Michael[8]) erklärt die Säure vom Schmelzp. 138° für maleïnoid, die vom Schmelzp. 170° für fumaroid.

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 324. — [2]) Daselbst 51, S. 393. — [3]) Daselbst, S. 389. — [4]) Daselbst, S. 394—398. — [5]) Monatsh. Chem. 16, 791 ff. — [6]) Ann. Chem. 284, 207 ff. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 6, 155. — [8]) J. pr. Chem. 52, 350.

Digitized by Google

$C_6H_8O_4$, *Aethylmaleïnsäure* (Schmelzp. 100°), *Aethylfumarsäure* (Schmelzp. 195°). A. Michael[1]).

$C_7H_{10}O_4$, *Propylmaleïnsäure* (Schmelzp. 93°), *Propylfumarsäure* (Schmelzp. 174°). Derselbe[1]).

$C_8H_{12}O_4$, *Hexahydrophtalsäuren.* $C_6H_{10}(COOH)_2$. Thermochemisches. Berthelot[2]).

$C_8H_{12}O_4$, *Fumarsäurediäthylester.* Darstellung und Einwirkung von Schwefel. A. Michael[3]).

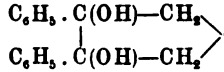
$C_{16}H_{14}O_4$, *s-Diphenylbernsteinsäuren.*

$C_6H_5.CH.COOH$
$C_6H_5.CH.COOH$

a) $\alpha + 4H_2O$; Schmelzp. 183° bezw. 222°; b) β-Schmelzp. 229°. Durch Verseifung der Aethylester (s. d. $C_{20}H_{22}O_4$). C. Hell und S. Weinzweig[4]).

Thermochemisches: Berthelot[5]).

$C_{18}H_{18}O_4$, *Diphenyldioxypentamethencarbonsäure.*



a) Schmelzp. gegen 200°. Nadeln. b) Allo: Schmelzp. 162 bis 164°, Nadeln; aus der Diphenacylessigsäure. Configurationen unbestimmt. A. Pusch[6]).

$C_{20}H_{22}O_4$, *s-Diphenylbernsteinsäureäthylester.*

$C_6H_5.CH.COOC_2H_5$
$C_6H_5.CH.COOC_2H_5$

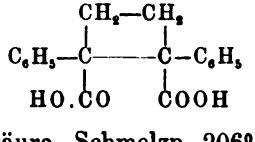
a) α-Schmelzp. 84°; b) β-Schmelzp. 136°. Entstehen neben einander aus Phenylbromessigester und Silber. Beobachtungen über die Verseifung. C. Hell und S. Weinzweig[7]).

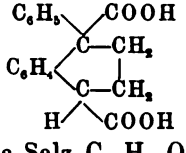
$C_{16}H_{12}O_4$, *Diphenylfumar-* und *-maleïnsäure.*

Configuration: A. Michael[8]).

$C_{18}H_{16}O_4$, *Isoatropasäuren.*

C. Liebermann[9]) ist der Ansicht, dafs die dimolekularen Atropasäuren [α- und β-Isoatropasäuren: R. Fittig[10])] raumisomer seien. Von beiden vorgeschlagenen Formeln lassen sich cis-trans-Isomerien construiren:





β-Isoatropasäure, Schmelzp. 206°; Ba-Salz $C_{18}H_{14}O_4Ba$. α-Isoatropsäure, Schmelzp. 235°. Durch Verseifung des Diäthylesters vom Schmelzp. 78 bis 79°.

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 350. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 6, 157, 192. — [3]) Ber. 28, 1633. — [4]) Daselbst, S. 2450—2453. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 6, 157. — [6]) Ber. 28, 2103—2106. — [7]) Daselbst, S. 2449—2453. — [8]) J. pr. Chem. 52, 350. — [9]) Ber. 28, 137—143. — [10]) Ann. Chem. 206, 34.

Digitized by Google

$C_{20}H_{20}O_4$, *Isoatropaäthylestersäure.*

Schmelzp. 186°, flächenreiche Platten. Gemisch von 2 Thln. β- und 1 Thl. α-Säure. Beobachtungen über die Veresterung der α-Säure. C. Liebermann [1]).

$C_{22}H_{24}O_4$, *Isoatropasäurediäthylester.*

Schmelzp. 78 bis 79°, Nädelchen. Gemisch der β- (vorigen) und α-Verbindung. β-Ester: Syrup [2]). C. Liebermann [3]).

$C_6H_6O_6$, *Aconitsäure.* $HO.CO.CH_2.C(COOH):CH.COOH$.

Die Säure ist in Aether schwer löslich. Verhalten zu Brom. Umlagerungsversuche der für maleïnoid [4]) gehaltenen Säure in eine fumaroide Form ohne Erfolg. A. Michael und G. Tissot [5]).

$C_{12}H_{18}O_6$, *Aconitsäureäthylester.*

Addirt 2 Bromatome. Dieselben [6]).

$C_{10}H_{10}O_6$, *Hemipinsäure.* $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2 + 2H_2O$.

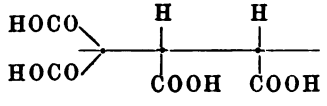
Schmelzp. 167 bis 168°; Beobachtungen über das Verhalten beim Krystallisiren und Erhitzen. Enantiotropie (?). R. Wegscheider [7]).

$C_{13}H_{16}O_6$, *α-Hemipinpropylestersäure.* $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)(COOC_3H_7)$.

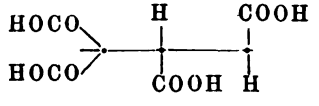
α) Dimorph. Schmelzp. 131 bis 132° und 119 bis 120°. Umlagerungen. Verhalten beim Erhitzen. Derselbe [8]).

β) Dimorph. Stabil: Schmelzp. 111,5 bis 112,5° (von 110,5° an erweichend); labil: Schmelzp. 125 bis 125,5°. Krystallmessung der stabilen Säure. Umlagerungen. Derselbe [9]).

$C_7H_6O_8$, *Trimethylentetracarbonsäuren.*



a) cis 1, 2, 3, trans 1;



b) cis 1, 2, trans 1, 3.

a) Zersetzungspunkt 95 bis 100°; b) Zersetzungspunkt 196 bis 198°. Eigenschaften. E. Buchner [10]).

$C_{12}H_{12}O_{12}$, *Hydro-* und *Isohydromellitsäure.* $C_6H_6(COOH)_6$.

J. van Loon [11]) fand, dafs die Hydromellitsäure mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester liefert, dafs dagegen die Isosäure so zwar keinen neutralen, aber einen sauren Monomethylester giebt. Daraus wäre mit Zugrundelegung des V. Meyer'schen „Ester-

[1]) Ber. 28, 141. — [2]) Daselbst, S. 139. — [3]) Daselbst, S. 142. — [4]) Daselbst 19, 1374. — [5]) J. pr. Chem. 52, 341—343. — [6]) J. pr. Chem. 52, 341—343. — [7]) Monatsh. Chem. 16, 78 ff. — [8]) Daselbst, S. 118 ff. — [9]) Daselbst, S. 121 ff. — [10]) Ann. Chem. 284, 207 ff. — [11]) Ber. 28, 1270—1274.

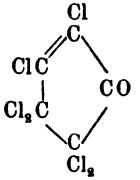
Digitized by Google

gesetzes" für diese Säure die Configuration mit *einer* Carboxylgruppe in der trans-Stellung zu schliefsen.

Configurationssymbole. Monod, Stéréochimie [1]).

5. Bestandtheile: C, H, O, Cl.

C_5OCl_6, *Hexachlor-α-kcto-β-R-penten.*



Existirt in zwei „physikalisch-isomeren" Formen: a) Schmelzp. 8°, b) Schmelzp. 28°. F. W. Küster [2]) spricht die Ansicht aus, dafs die physikalische Isomerie einzig und allein auf die verschiedene Anordnung chemisch und physikalisch identischer Molekeln zurückzuführen ist.

$C_2H_3O_2Cl$, *Chloressigsäure.* $Cl.CH_2.COOH$. Thermochemisches über *vier* Modificationen mit den Gefrierpunkten: 61,18°, 56,01°, 50,05°, 43,75°. S. U. Pickering [3]).

$C_3H_3O_2Cl$, *β-Chloracrylsäure.* $Cl.CH:CH.COOH$. A. Michael [4]) erklärt die Säure vom Schmelzp. 84° für fumaroid.

$C_4H_5O_2Cl$, *α-Chlorcrotonsäuren.* $CH_3.CH:CCl.COOH$. A. Michael [4]) erklärt die Säure vom Schmelzp. 66° für maleïnoid, die vom Schmelzp. 99° für fumaroid. — Chlor liefert mit beiden Säuren die gleiche α, α, β-Trichlorbuttersäure, Schmelzp. 59,5 bis 60°. V. Valentiner [5]).

$C_4H_5O_2Cl$, *β-Chlorcrotonsäuren.* $CH_3.CCl:CH.COOH$. Die Säure vom Schmelzp. 61° ist nach A. Michael [4]) maleïnoid, die vom Schmelzp. 94° fumaroid. Chlor erzeugt aus beiden Säuren *eine* α, β, β-Trichlorbuttersäure vom Schmelzp. 51,5 bis 52°, die mit Zink die *beiden* Chlorcrotonsäuren zurückliefert.

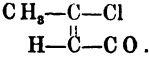
Wl. Szenic und R. Taggesell [6]).

Das Silbersalz der niedriger schmelzenden Säure zersetzt sich bei Anwesenheit von Wasser und Kaliumnitrat etwa $1^1/_2$mal leichter als das Salz der höher (94°) schmelzenden Säure.

A. Michael und T. H. Clark [7]).

Löslichkeit des Kalisalzes der Säure vom Schmelzp. 62° in Alkohol [8]). Umlagerung der Säure vom Schmelzp. 62° in die höher schmelzende durch Salzsäure [9]).

$C_6H_9O_2Cl$, *β-Chloranticrotonsäureäthylester.*



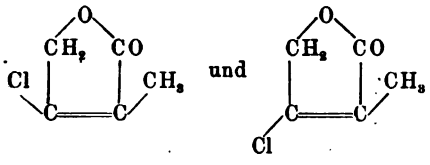
Siedep. 164°. R. Thomas-Mamert [10]).

---

[1]) Paris, 1895 S. 144. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 168. Vgl. C. A. Bischoff, Jahrb. d. Chem. 5, 154 (1895). — [3]) Chem. Soc. J. 67, 664. — [4]) J. pr. Chem. 52, 349. — [5]) Ber. 28, 2661. — [6]) Daselbst, S. 2665. — [7]) J. pr. Chem. 52, 327. — [8]) Daselbst, S. 328. — [9]) Daselbst, S. 328—329. — [10]) Bull. soc. chim. [3] 13, 70.

Digitized by Google

$C_{22}H_{41}O_2Cl$, *Chloreruca-* und *Chlorbrassidinsäure.* Erstere (Schmelzp. 38°) hält A. Michael[1]) für maleïnoid, letztere (Schmelzp. 42°) für fumaroid.



$C_5H_5O_2Cl$, *Tetrinsäurechlorid.* P. C. Freer und E. R. Miller[2]) konnten aus Tetrinsäure mittelst Phosphorpentachlorid ein Chlorid vom Siedep. 106,7 bis 107,5° bei 26 mm isoliren, welches *theilweise* erstarrt. Die Krystalle, farblose Prismen vom Schmelzp. 30°, sind mit dem nachbleibenden Oel gleich zusammengesetzt. Die Autoren deuten auf die geometrische Isomerie im Sinne obiger Typen hin.

$C_9H_7O_2Cl$, *α-Chlorzimmtsäuren.* $C_6H_5.CH:CCl.COOH$. Maleïnoid: Schmelzp. 110°, fumaroid: Schmelzp. 136°. A. Michael[3]).

$C_9H_7O_2Cl$, *β-Chlorzimmtsäuren.* $C_6H_5.CCl:CH.COOH$. Maleïnoid: Schmelzp. 132°, fumaroid: Schmelzp. 142°. Derselbe[3]).

$C_4H_4O_2Cl_2$, *α-β-Dichlorcrotonsäuren.*

a. $Cl—C—CH_3$ / $Cl—C—COOH$ (Cl—C ‖ C—COOH)

b. $Cl—C—CH_3$ / $HO.CO—C—Cl$ (Cl—C ‖ C—Cl)

a) cis: Schmelzp. 92°; b) trans: Schmelzp. 75°. Darstellung aus α, β, β-Trichlorbuttersäure, aus Tetrolsäure. Verhalten zu Zinkstaub. Wl. Szenic und R. Taggesell[4]).

$C_9H_8O_2Cl_2$, *Zimmtsäuredichlorid.* $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$. a) Schmelzp. 167 bis 168° [vgl. E. Erlenmeyer[5])]; b) Schmelzp. 84 bis 86°, wasserklare Krystalle. Aus Zimmtsäure und Chlor beim Kühlen und Lichtabschluſs. Eigenschaften. C. Liebermann und H. Finkenbeiner[6]). Krystallmessungen von A. Fock[5]).

$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, *Zimmtsäuremethylesterdichlorid.* $C_6H_5.CHCl.CHCl.CO.O.CH_3$. Krystallmessung. A. Fock[7]).

C_4HO_3Cl, *Chlormaleïnsäureanhydrid.*

$Cl—C—CO$ / $H—C—CO$ (Cl—C ‖ C—CO) >O

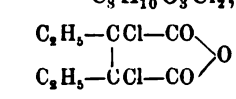
Siedep. 193 bis 194° (unter geringer Zersetzung). Bildung aus Dichlorbernsteinsäure und Essigsäureanhydrid; aus beiden αβ-Dichlorbernsteinsäuren. A. Michael und G. Tissot[8]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 349. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 795. — [3]) J. pr. Chem. 52, 350. — [4]) Ber. 28, 2665—2672. — [5]) Daselbst 14, 1867. — [6]) Daselbst 28, 2236—2244. — [7]) Daselbst, S. 2246. — [8]) J. pr. Chem. 52, 331.

Digitized by Google

$C_9H_{10}O_3Cl_2$, *Dichlordiäthylbernsteinsäureanhydrid.*



Aus Xeronsäure und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. Dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destilliren im Vacuum. Dieselben[1]).

$C_6H_3O_3Cl_3$, *Aconitsäurechlorid.* Cl.CO.CH:C(COCl).CH_2.COCl. Vorschrift zur Darstellung. Siedep. 155 bis 157° bei 20 mm; Einwirkung von Chlor. Dieselben[2]).

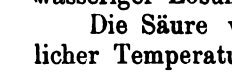
$C_4H_3O_4Cl$, *Chlorfumar-* und *-maleïnsäure.* HO.CO.CCl:CH.COOH. Chlorfumarsäure: Schmelzp. 190°. A. Michael[3]). Entsteht direct aus Acetylendicarbonsäure und 15- bis 20proc. Salzsäure. Silbersalz. Ausführliche Angaben über den zeitlichen Verlauf der Abspaltung von Chlorwasserstoff durch wässerige Kalilauge. Derselbe[4]).

Chlormaleïnsäure: Schmelzp. 114°. A. Michael[5]). Entstehung aus dem Anhydrid (s. C_4HO_3Cl) durch Wasser. Verhalten beim Schmelzen. Krystallwassergehalt(?). Löslichkeitsverhältnisse. NH_4-, Ca(+ $4H_2O$)-, Ba(+ $2H_2O$)-, Pb-Salz. Ueberführung in Fumarsäure durch Natriumamalgam, besser durch Zinkspähne. Das Na-Salz entsteht aus dichlorbernsteinsaurem Natrium in wässeriger Lösung im Wasserbad. A. Michael und G. Tissot[6]).

Die Säure wird von 15- bis 20proc. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auch nach zehntägigem Stehen nicht verändert. A. Michael[7]).

$C_5H_5O_4Cl$, *Chlorcitra-* und *-mesaconsäure.* HO.CO.CCl:C(CH_3).COOH. Citra: unbeständig; mesa: Schmelzp. 208°. A. Michael[8]).

$C_8H_{11}O_4Cl$, *Chlormaleïnsäureäthylester.*



Giebt mit Ammoniak dasselbe Aminoderivat wie Chlorfumarsäureester. R. Thomas-Mamert[9]).

$C_4H_4O_4Cl_2$, *Dichlorbernsteinsäure.* HO.CO.CHCl.CHCl.COOH. Ueberführung in Traubensäure (1,6 g) und Mesoweinsäure (2,4 g aus 10 g Säure) durch Kochen des Silbersalzes mit Wasser. A. Michael und G. Tissot[10]).

$C_5H_6O_4Cl_2$, *Dichlorbrenzweinsäuren.* HO.CO.CHCl.C(CH_3)Cl.COOH. *Mesa*säure geht durch kochendes Wasser mit besserer Ausbeute als die Citrasäure in Chlormethacryl-, Chlorcitramalsäure und in Chlorcitraconsäureanhydrid über.

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 340. — [2]) Daselbst, S. 343. — [3]) Daselbst, S. 350. — [4]) Daselbst, S. 305—330. — [5]) Daselbst, S. 350. — [6]) Daselbst, S. 331—334. — [7]) Daselbst, S. 321. — [8]) Daselbst, S. 358. — [9]) Bull. soll. chim. [3] 13. 851. — [10]) J. pr. Chem. 52, 335.

Digitized by Google

*Citra*säure liefert beim Kochen mit Barytwasser: Chlormesacon-, wenig Chlormethacrylsäure bezw. Chlorcitraconsäureanhydrid. Dieselben[1]).

$C_8H_{12}O_4Cl_2$, *Dichlordiäthylbernsteinsäure.* HO.CO.CCl(C_2H_5).CCl(C_2H_5)COOH. Dicker, gelblicher Syrup aus dem Anhydrid $C_8H_{10}O_3Cl_2$ (s. d.). Dieselben[2]).

$C_4H_2O_4Cl_2$, *Dichlormaleïn-* und *-fumarsäure.* HO.CO.CCl:CCl.COOH. Maleïn: Schmelzp. 119°; fumar: Schmelzp. 229°.

A. Michael[3]).

$C_5H_7O_5Cl$, *Chlorcitramalsäure.* HO.CO.C(OH)(CH_3).CHCl.COOH. A. Michael und G. Tissot[4]) halten diese Säure für eine Chlor*mesa*malsäure.

6. **Bestandtheile: C, H, O, Br.** $C_3H_3O_2Br$, *β-Bromacrylsäure.* CHBr:CH.COOH. A. Michael[5]) hält die Säure Schmelzpunkt 115° für fumaroid.

$C_4H_5O_2Br$, *α-Bromcrotonsäuren.* CH_3.CH:CBr.COOH. Schmelzpunkt 92° (Iso): maleïnoid; Schmelzpunkt 106°: fumaroid. A. Michael[5]). Addition von Brom liefert aus beiden Säuren dieselbe Tribrombuttersäure, Schmelzp. 115 bis 115,5°.

V. Valentiner[6]).

$C_4H_5O_2Br$, *β-Bromcrotonsäure.* CH_3.CBr:CH.COOH. Die Säure vom Schmelzp. 95° wird von A. Michael[5]) für fumaroid erklärt.

$C_{22}H_{41}O_2Br$, *Bromeruca-* und *-brassidinsäure.* Erstere, Schmelzpunkt 41°, maleïnoid; letztere, Schmelzp. 34°, fumaroid.

A. Michael[7]).

$C_9H_7O_2Br$, *Bromzimmtsäuren.* C. Liebermann[8]) begründet folgende Configurationen:

C_6H_5—C—H
Br—C—COOH = α-Bromzimmtsäure; Glaser's sogenannte α-Säure, Schmelzp. 131°,

C_6H_5—C—H
HO.CO—C—Br = *allo*zimmtsäure; Glaser's β-Säure, Schmelzp. 120° = α-Brom-

C_6H_5—C—Br
HO.CO—C—H = β-Bromallozimmtsäure; Phenylpropiolsäurehydrobromid, Schmelzp. 159°

α-Bromzimmtsäuren. Maleïnoid: Schmelzp. 120°; fumaroid: Schmelzp. 130°.

β-Bromzimmtsäuren. Maleïnoid: Schmelzp. 133°; fumaroid: Schmelzp. 159°. A. Michael[9]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 338—339. — [2]) Daselbst, S. 341. — [3]) Daselbst, S. 350. — [4]) Daselbst, S. 339. — [5]) Daselbst, S. 349. — [6]) Ber. 28, 2663. — [7]) J. pr. Chem. 52, 349. — [8]) Ber. 28, 136. — [9]) J. pr. Chem. 52, 350.

Digitized by Google

E. Erlenmeyer[1]) giebt einen geschichtlichen Rückblick über die verschiedenen α- und β-Bromzimmtsäuren und führt die sogenannte Glaser'sche β-Bromsäure in eine Isozimmtsäure über. Neue Versuche ergaben, dafs auch diese sogenannte β-Bromsäure das Brom in der α-Stellung enthält, und der Autor entscheidet sich für *Raumisomerie*. Er bestätigte ferner die Existenz zweier raumisomerer β-Bromsäuren und überzeugte sich, dafs das bei 153,5° schmelzende Bromwasserstoffadditionsproduct der Phenylpropiolsäure ein Gemisch dieser Isomeren ist. Die niedrig schmelzende α- und die höher schmelzende β-Bromsäure entsprechen der *Allo*zimmtsäure.

$C_4H_4O_2Br_2$, *Dibromcrotonsäuren.*

$CH_3—C—Br$ $CH_3—C—Br$
$HO.CO—C—Br$ $Br—C—COOH$
cis trans

a) cis: Schmelzpunkt 94° labil; b) trans: Schmelzp. 120° stabil. Aus Tetrolsäure und Brom. Eigenschaften, Umlagerungen. a) wasserfrei; Krystallmessung; Ba-Salz. b) $+ 2H_2O$; Ag-Salz. A. Pinner[2]).

$C_9H_8O_2Br_2$, *Zimmtsäuredibromid.* $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOH$. Schmelzp. 195°. Entsteht in fast theoretischer Menge beim Addiren von Brom an Zimmtsäure in ätherischer Lösung im Lichte. A. Michael[3]). — Krystallmessung. A. Fock[4]).

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$, *Zimmtsäuremethylesterdibromid.* Krystallmessung. A. Fock[5]).

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$, *Zimmtsäureäthylesterdibromid.* Krystallmessung. A. Fock[6]).

$C_3H_2O_2Br_2$, *α,β-Dibromacrylsäure.* $CHBr:CBr.COOH$. Die Säure vom Schmelzp. 85° hält A. Michael[7]) für fumaroid.

$C_9H_6O_2Br_2$, *α,β-Dibromzimmtsäure.* $C_6H_5.CBr:CBr.COOH$. Maleïnoid: Schmelzp. 100°; fumaroid: Schmelzp. 139°. A. Michael[8]).

$C_4H_3O_2Br_3$, *Tribromcrotonsäure.*

$CH_2Br—C—Br$ Schmelzp. 131°. Aus Tetrolsäure. Ag-Salz.
$Br_2—C—COOH$ A. Pinner[9]).

$C_4H_2O_2Br_4$, *Tetrabromcrotonsäure.*

$CHBr_2—C—Br$ Aus Dibromcrotonsäure (Schmelzp. 120°) und
$Br—C—COOH$ Brom. Derselbe[10]).

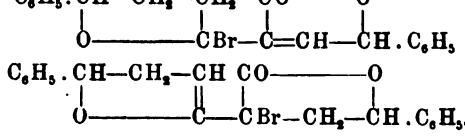
---

[1]) Ann. Chem. 287, 1—25. — [2]) Ber. 28, 1877—1887. — [3]) J. pr. Chem. 52, 292. — [4]) Ber. 28, 2243. — [5]) Daselbst, S. 2245. — [6]) Daselbst, S. 2246. — [7]) J. pr. Chem. 52, 349. — [8]) Daselbst, S. 350. — [9]) Ber. 28, 1884. — [10]) Daselbst, S. 1885.

Digitized by Google

$C_7H_{11}O_3Br$, *Brommethylacetessigester.* $Br.CH_2.C(OH):C(CH_3).CO.OC_2H_5$. Speculationen über die Isomerie und Umlagerung. P. C. Freer[1]). Vergl. oben $C_7H_{12}O_3$.

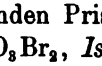
$C_{20}H_{17}O_3Br$, *Monobromdiphenyldibutyrolacton.*



und

R. Fittig und H. Wolff[2]) erhielten aus Diphenyldibutolacton mit Brom sicher *zwei*, möglicher Weise auch *drei* isomere Monobromderivate: a) Schmelzp. 108 bis 109°; b) Schmelzp. 150 bis 151°. Von diesen meinen sie, es sei nicht ausgeschlossen, dafs dieselben *stereoisomer* wären. Aufserdem wurde einige Male das Auftreten einer bei 117 bis 118° schmelzenden Verbindung in sehr geringer Menge beobachtet, die in gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen krystallisirt, aber nicht analysirt wurde.

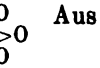
$C_4H_2O_3Br_2$, *Isodibrombernsteinsäureanhydrid.*



Aus Maleïnsäureanhydrid, s. $C_4H_2O_3$.

A. Michael[3]).

$C_5H_4O_3Br_2$, *Citradibrombrenzweinsäureanhydrid.*



Entsteht aus Citraconsäureanhydrid und Brom bei Anwesenheit von Chloroform im Sonnenlicht. Schwach gelblich gefärbtes Oel, zersetzt sich leicht beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung.

Derselbe[3]).

$C_4H_3O_4Br$, *Brommaleïn-, Bromfumarsäure.* $HO.CO.CBr:CH.COOH$. A. Michael[4]) stellte beide Säuren nach verschiedenen Methoden dar und bewies, dafs in der That nur zwei Isomere existiren, dafs die von A. Kekulé[5]) beschriebene Meta- und Parabrommaleïnsäure mit der Brommaleïnsäure (Schmelzp. 136 bis 138°) bezw. Bromfumarsäure (Schmelzp. 185 bis 186° aus Essigäther) zusammenfallen, was schon nach den Arbeiten von R. Fittig und C. Petri[6]) wahrscheinlich war.

Die Mittheilung enthält noch specielle Angaben über die Silber- und Bleisalze beider Säuren, sowie über die Löslichkeit der sauren Kalisalze in Wasser; ferner über den quantitativen

---

[1]) Amer. chem. J. 17, 791. — [2]) Ann. Chem. 288, 197. — [3]) J. pr. Chem. 52, 293. — [4]) Daselbst, S. 295—305. — [5]) Ann. Chem. 130, 10. — [6]) Daselbst 195, 60.

Digitized by Google

zeitlichen Verlauf der Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Kalisalzen und von Kohlensäure aus den Silbersalzen.

$C_4H_3O_4Br$, *Brommaleïn-* und *-fumarsäure.* HO.CO.CBr:CH.COOH. Maleïn: Schmelzp. 135°; fumar: Schmelzp. 185°. A. Michael[1]).

Brommaleïnsäure. Bei der Einwirkung von Zinkspähnen in wässeriger Lösung bei 30 bis 35° bildet sich Fumarsäure neben Bernsteinsäure(?). Derselbe[2]).

$C_5H_5O_4Br$, *Brommesa-* und *-citraconsäure.* HO.CO.C(CH_3):CBr.COOH. Mesa: Entstehung aus Citradibrombrenzweinsäure und Kalihydrat. Schmelzp. 217 bis 218°. Sublimirt schon etwas unter der Schmelztemperatur. Ammonium-, Silber-, Calcium- (+ 2 H_2O), Baryum- (+ 2 H_2O), Zink- (+ 8 H_2O) Salz. A. Michael und G. Tissot[3]).

Citra: Unbeständige Modification. A. Michael[4]).

Die Reduction mittelst Zinkspähne in wässeriger Lösung führt zu *Mesacon*säure und Brenzweinsäure. Derselbe[5]).

$C_4H_4O_4Br_2$, *Dibrombernsteinsäure.* HO.CO.CHBr.CHBr.COOH. Schmelzp. im geschlossenen Röhrchen 255 bis 256°. Derselbe[6]).

Vorschriften zur Darstellung reiner Säure (Schmelzp. 257 bis 258° im zugeschmolzenen Rohre) in fast theoretischer Ausbeute aus Fumarsäure und aus Fumarylchlorid. Derselbe[7]).

Verhalten zu concentrirtem Bromwasserstoff. Derselbe[8]).

Isodibrombernsteinsäure. Schmelzp. 166 bis 167° (aus Essigäther). Aus dem Anhydrid durch Wasser. Derselbe[9]).

Geht durch wässerigen Bromwasserstoff (bei 5° gesättigt) bei 100° in Dibrombernsteinsäure über. Derselbe[10]).

Zink liefert bei 30° Fumarsäure und etwas Bernsteinsäure(?). Derselbe[11]).

$C_5H_6O_4Br_2$, *Citradibrombrenzweinsäure.* HO.CO.CHBr.CBr(CH_3).COOH. Schmelzp. 148 bis 152° (bei 140° erweichend). Aus dem Anhydrid (s. $C_5H_4O_3Br_2$) an der Luft oder durch Wasser. Derselbe[12]).

Kalilauge liefert Brommesaconsäure. A. Michael und G. Tissot[13]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 350. — [2]) Daselbst, S. 318. — [3]) Daselbst, S. 336, 350. — [4]) Daselbst, S. 350. — [5]) Daselbst, S. 319. — [6]) Ber. 28, 1631. — [7]) J. pr. Chem. 52, 295. — [8]) Daselbst, S. 325. — [9]) Daselbst, S. 293. — [10]) Daselbst, S. 324. — [11]) Daselbst, S. 320. — [12]) Daselbst, S. 293. — [13]) Daselbst, S. 336.

Digitized by Google

Zink liefert bei 30° Mesaconsäure und Brenzweinsäure.
A. Michael[1]).

$C_4H_2O_4Br_2$, *Dibrommaleïn- und -fumarsäure.* Maleïn: Schmelzp. 123°; fumar: Schmelzp. 229°. Derselbe[2]).

$C_6H_6O_4Br_2$, *Dibromfumarsäuremethylester.* $CH_3O.CO.CBr:CBr.CO.OCH_3$. Notiz über die Darstellung. A. Michael und T. H. Clark[3]).

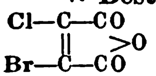
$C_8H_{10}O_4Br_2$, *Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäureäthylester.* $C_2H_5O.CO.CBr:CBr.CO.OC_2H_5$. Zink entzieht der fumaroiden Form *leichter* das Brom als der maleïnoiden. A. Michael und T. H. Clark[4]).

$C_{12}H_{18}O_6Br_2$, *αβ-Dibromtricarballylsäureäthylester.*

$C_2H_5O.CO.CHBr.CBr(CO.OC_2H_5).CH_2.CO.OC_2H_5$

Aus Aconitsäureester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Klare gelbliche Flüssigkeit, die bei 18 mm auf 160° erhitzt werden kann. Zersetzt sich im Vacuum bei 195°. Verseifungsversuche waren resultatlos. — Zink liefert Aconitsäureester[5]).

7. **Bestandtheile: C, (H), O, Cl, Br.** C_4O_3ClBr, *Chlorbrommaleïnsäureanhydrid.*



Schmelzp. 113°, Siedep. 203°. A. Vandevelde[6]).

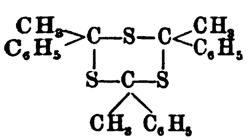
$C_4H_2O_2Cl_2Br_2$, *Dibromsuccinylchlorid.* $Cl.CO.CHBr.CHBr.CO.Cl$. Siedep. 113° bei 18 mm. Aus Fumarylchlorid und Brom. A. Michael[7]).

8. **Bestandtheile: C, H, O, J.** $C_3H_3O_2J$, *β-Jodacrylsäure.* $CHJ:CH.COOH$. Maleïnoid: Schmelzp. 65°; fumaroid: Schmelzpunkt 140°. Derselbe[8]).

$C_4H_3O_4J$, *Jodfumarsäure.* $HO.CO.CH:CJ.COOH$. Schmelzpunkt 182°. Derselbe[9]).

$C_4H_2O_4J_2$, *Dijodfumarsäure.* $HO.CO.CJ:CJ.COOH$. Schmelzpunkt 192°. Derselbe[10]).

9. **Bestandtheile: C, H, S.** $C_{24}H_{24}S_3$, *Trithioacetophenon.*



Cis-trans-Modification: Schmelzp. 122°. Nadeln (aus Alkohol). Aus Acetophenon, Schwefelwasserstoff und Salzsäure. Die labile cis-Form konnte nicht erhalten werden.
E. Baumann und E. Fromm[11]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 320. — [2]) Daselbst, S. 350. — [3]) Daselbst, S. 330. — [4]) Daselbst, S. 329—330. — [5]) Daselbst, S. 341. — [6]) Bull. de l'Acad. royale de Belgique [3] 29, 609. — [7]) J. pr. Chem. 52, 295. — [8]) Daselbst, S. 349. — [9]) Daselbst, S. 350. — [10]) Daselbst, S. 350. — [11]) Ber. 28, 898—899.

Digitized by Google

10. **Bestandtheile: C, H, O, S.** $C_{10}H_{10}O_4S$, *Phenylsulfoncrotonsäure.* $C_6H_5.SO_2.C(CH_3):CH.COOH$. Fumaroid: Schmelzp. 158°; maleïnoid: Schmelzp. 127°. A. Michael[1]).

11. **Bestandtheile: C, H, N.** $C_6H_{16}N_2$, *Diaminohexane.*

$CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH-CH_3$ a) φ: Siedep. 175,5° bei 753 mm.
$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad |$
$\quad\;\; NH_2 \qquad\qquad\quad NH_2$ b) χ: Siedep. 174,5 bis 175° bei 752 mm.

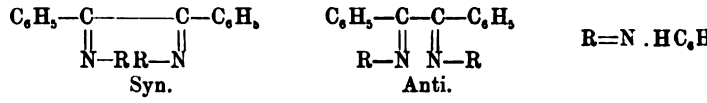
H. Günter und J. Tafel[2]) beweisen die Structuridentität und Raumisomerie dadurch, daſs die beiden Basen rein aus den ihnen entsprechenden Dibenzoylderivaten erhalten werden (s. d.: $C_{20}H_{24}O_2N_2$).

$C_{14}H_{14}N_2$, *o-Diamidostilbene.* $NH_2.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NH_2$. a) trans: Schmelzp. 168°. Darstellung. b) cis: Schmelzp. 123°. Darstellung; Chlorhydrate. J. Thiele und O. Dimroth[3]).

$C_{13}H_{10}N_2$, *Carbodiphenylimid.* $C_6H_5.N:C:N.C_6H_5$. Einwirkung von Natriumäthylat auf die bei 169° (12 mm) siedende Modification. J. Stieglitz[4]).

W. v. Miller und J. Plöchl ziehen aus ihren Versuchen[5]) den Schluſs, daſs nur zwei Formen, und zwar im polymeren Verhältniſs stehende existiren: α) ölig. β) Schmelzp. 160 bis 161° (polymer).

$C_{26}H_{22}N_4$, *Benzilosazone.*



α = Syn, Schmelzp. 208°, kleine Prismen; β = Anti, Schmelzp. 225°. Aus den Dibenzaldiphenylhydrotetrazonen mit alkoholischem Kali. Trennung der Isomeren durch Essigäther, in welchem α löslich ist. — Syn geht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder Bernstein-, Benzoë-, Malonsäureäthylester oder Alkohol (auf 180 bis 205°) in Anti über. — Angaben über Löslichkeit, Verhalten zu Oxydationsmitteln, zu Schwefelsäure.

H. Ingle und H. H. Mann[6]).

$C_{15}H_{17}N_5$, *Hydrazone* des *Acetylamidrazons.*

$CH_3-C=N.NH.C_6H_5$
$\quad\;\; |$
$NH_2-C=N.NH.C_6H_5$

C. Jagersbacher[7]) spricht sich dahin aus, daſs vielleicht zwei stereomere Osazone existiren.

---

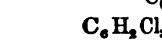
[1]) J. pr. Chem. 52, 349. — [2]) Ber. 28, 379. — [3]) Daselbst, S. 1413. — [4]) Ber. 28, 573. — [5]) Daselbst, S. 1004—1012. — [6]) Chem. Soc. J. 67, 606; Chem. News 71, 279. — [7]) Ber. 28, 1284.

Digitized by Google

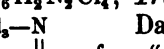
12. **Bestandtheile: C, H, N, Cl.** $C_6H_5N_2Cl$, *Diazobenzol-Kupferchlorür.* A. Hantzsch[1]) vermochte die „Syn"form darzustellen.

$C_6H_2N_2Cl_4$, *Trichlordiazobenzolchlorid.* Darstellung, Verhalten und Begründung der „Syn-form". A. Hantzsch[2]).

$C_7H_4N_3Cl$, *p-Chlordiazobenzolcyanid.* a) Syn: Schmelzp. 29°, gelbe Nadeln. Aus Chlordiazobenzolchlorid und Cyankalium, geht leicht in b) Anti über: Schmelzp. 105 bis 106°, gelbe Nadeln (aus Alkohol), braune Prismen (aus Ligroin). Anti entsteht auch direct bei der Reaction, wenn man nicht gut kühlt. a) geht auch in trockenem Zustande allmählich in b) über. Verhalten zu Reagenzien. A. Hantzsch und O. W. Schulze[3]).



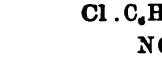
Syn.



Anti.

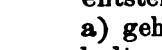
13. **Bestandtheile: C, H, N, Br.** $C_6H_5N_2Br$, *Diazobenzol-Kupferbromür.* A. Hantzsch[4]) stellte die „Syn"form dar.

$C_6H_4N_2Br_2$, *p-Bromdiazobenzol-Kupferbromür.* A. Hantzsch[5]) beschreibt die Darstellung und das Verhalten der „Synform".



$C_6H_2N_2Br_4$, *Tribromdiazobenzolbromid.* Darstellung, Verhalten, Begründung der „Syn"-form. A. Hantzsch[6]).

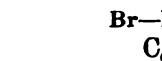
14. **Bestandtheile: C, H, N, J.** $C_6H_3N_2J_3$, *Dijoddiazobenzoljodid.* Darstellung, Verhalten und Begründung der „Synform". A. Hantzsch[7]).



15. **Bestandtheile: C, H, N, Cl, J.** $C_6H_3N_2ClJ_2$, *Dijoddiazobenzolchlorid.* Darstellung, Verhalten und Begründung der „*Syn*form". A. Hantzsch[8]).

16. **Bestandtheile: C, H, O, N.** C_3H_7ON, *Propylaldoxim.* $CH_3.CH_2.CH{:}N.OH$. Kryoskopisches Verhalten der Synform in alkalischer Lösung. H. Goldschmidt und L. Röder[9]).

C_7H_7ON, *Benzaldoxim.* $C_6H_5.CH{:}N.OH$.

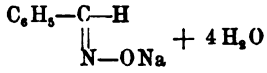


*Natrium*verbindungen. Anti: Weiſse, verfilzte Nädelchen. Grad der elektrolytischen Dissociation.

---

[1]) Ber. 28, 1752. — [2]) Daselbst, S. 682. — [3]) Daselbst, S. 671—674. — [4]) Daselbst, S. 1752. — [5]) Dasebst, S. 683. — [6]) Daselbst, S. 684. — [7]) Daselbst, S. 681. — [8]) Daselbst, S. 2019. — [9]) Daselbst, S. 2019.

Digitized by Google

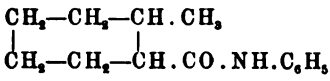


Syn: Weiſse, krystallinische Masse. Untersucht wie obiges. Dieselben[1]).

$C_{10}H_{13}ON$, *Cuminaldoxim*. $C_3H_7.C_6H_4.CH:N.OH$. Kryoskopisches Verhalten der Antiform in alkalischer Lösung. Dieselben[1]).

$C_{10}H_{13}ON$, *Mesitylaldoxim*. $(CH_3)_3C_6H_2.CH:N.OH$. Anti: Schmelzp. 124°; Syn: Schmelzp. 179°. Aus Trimethylbenzaldehyd und Hydroxylamin. Eigenschaften, Verhalten beim Erhitzen und zu Phosphorpentachlorid. A. Hantzsch und A. Lucas[2]).

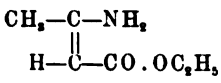
$C_{14}H_{19}ON$, *Hexahydroorthotoluylsäureanilide*.



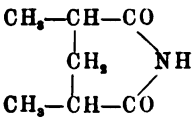
Aus den Säuren (s. o. $C_8H_{14}O_2$) mit Anilin. Trans: Schmelzp. 148°; cis: Schmelzpunkt 66 bis 68°. W. Goodwin und W. H. Perkin jun.[3]).

$C_{14}H_{13}ON$, *Benzaldoxim-o-Benzyläther*. $C_6H_5.CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. Feine Nadeln, Schmelzp. 29°. Ob „Syn" oder „Anti", ist unentschieden. A. Werner und H. Buss[4]).

$C_6H_{11}O_2N$, 3-*Amino-Anticrotonsäureäthylester*.



Schmelzp. 33,5°. Aus β-Chloranticrotonsäureester und Ammoniak. Identisch mit „Amidoacetessigester". R. Thomas-Mamert[5]).

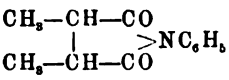


$C_7H_{11}O_2N$, *Dimethylglutarsäureimid*. Schmelzp. 173 bis 174°. Aus dem Ammoniumsalz der fum.- oder mal.-Säure. K. Auwers und J. F. Thorpe[6]).

$C_8H_9O_2N$, *Anisaldoxim*. $CH_3.O.C_6H_4.CH:N.OH$. 1. *Ortho*: Anti. 2. *Para*: Anti oder Syn. Kryoskopisches Verhalten der alkalischen Lösung. H. Goldschmidt und L. Röder[7]).

p-Anisaldoximnatrium. $CH_3.O.C_6H_4.CH:N.ONa$. Anti: $+ 2H_2O$; krystallinische, voluminöse Masse. Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen. Dieselben[8]).

$C_{12}H_{13}O_2N$, *s-Dimethylbernsteinsäureanil*.



Para: Schmelzp. 126 bis 127°. Aus der Anilsäure durch Erhitzen auf 170 bis 180°. Verdünnte Salzsäure liefert vorwiegend die Parasäure. — Anti: Schmelzp. 146°. Aus der Anilsäure. K. Auwers, A. Oswald, J. F. Thorpe[9]).

---

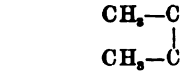
[1]) Ber. 28, S. 2013—2018. — [2]) Daselbst, S. 744—753. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 124, 126. — [4]) Ber. 28, 1279. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 13, 71. — [6]) Ann. Chem. 285, 339. — [7]) Ber. 28, 2017—2019. — [8]) Daselbst, S. 2014. — [9]) Ann. Chem. 285, 231, 233.

Digitized by Google

$C_{13}H_{15}O_2N$, *Dimethylbernsteinsäure-p-tolil.*

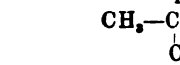
Para: Schmelzp. 120°. Anti: Schmelzpunkt 153°. Dieselben [1]).

$C_{13}H_{15}O_2N$, *Dimethylglutarsäureanil.*



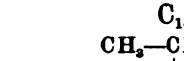
Maleïnoid: Schmelzp. 208 bis 209° [2]).

$C_{14}H_{17}O_2N$, *Dimethylglutarsäure-p-tolil.*



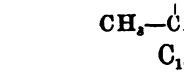
Maleïnoid: Schmelzp. 233°. Dieselben [3]).

$C_{16}H_{15}O_2N$, *Dimethylbernsteinsäure-β-naphtil.*



Para: Schmelzp. 200°. Anti: Schmelzp. 220° [4]).

$C_{17}H_{17}O_2N$, *Dimethylglutarsäurenaphtil.*

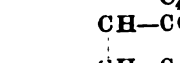


Maleïnoid: α-Naphtil, Schmelzp. 199°; β-Naphtil, Schmelzp. 231 bis 232° [5]).

$C_2H_4O_2N_2$, *Glyoxim.* HON=CH–CH=N–OH. Schmelzp. 178° aus Dichloräther, Amidothiazol und Hydroxylamin.

A. Hantzsch und W. Wild [6]).

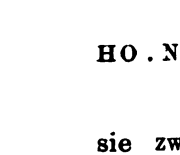
$C_4H_4O_2N_2$, *n-Amidomaleïnimid.*



Weifse Krystalle vom Schmelzp. 111° (Jodmethyl wirkt nicht ein).

Maleïnhydrazid. Weifse Krystalle, deren Schmelzpunkt über 250° liegt. Aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazinhydrat. H. A. Försterling [7]). Vergl. auch oben unter Maleïnsäure $C_4H_4O_4$.

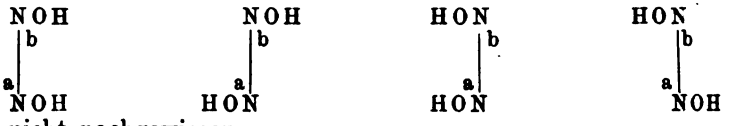
$C_{10}H_{14}O_2N_2$, *Thymochinondioxim.*



E. Böhm [8]) constatirte die Existenz zweier Formen vom Schmelzpunkt 110°, a) nadelförmig, labil; b) perlmutterglänzende Blättchen, stabil. — Das Molekulargewicht ist bei beiden einfach. Ob sie zwei der von der Theorie verlangten vier stereoisomeren Formen (a = CH_3, b = C_3H_7) entsprechen:

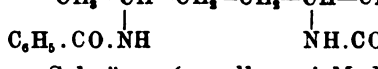
[1]) Ber. 28, 231. — [2]) Daselbst, S. 237. — [3]) Daselbst, S. 237. — [4]) Daselbst, S. 234. — [5]) Daselbst, S. 238. — [6]) Ann. Chem. 289, 293. — [7]) J. pr. Chem. 51, 389. — [8]) Ber. 28, 1547—1549.

Digitized by Google



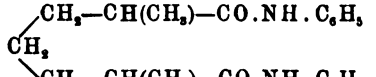
ist nicht nachgewiesen.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$, *Dibenzoyldiaminohexane.* a) φ: feine weifse, verfilzte Nadeln, Schmelzp. 238°; b) χ: Schmelzp. 193 bis 198°. Eigenthümliches Verhalten zu Salzsäure (φ soll *zwei* Modificationen damit liefern).

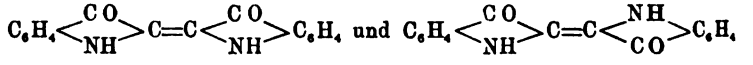


H. Günther und J. Tafel [1]).

$C_{21}H_{26}O_2N_2$, *α-Dimethylpimelinsäureanilide.* Aus den Säuren mit Phosphorpentachlorid und Anilin. Para: Schmelzp. 183 bis 184°; Anti: Schmelzp. 154 bis 155°. F. St. Kipping [2]).



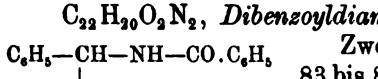
$C_{16}H_{10}O_2N_2$, *Indigo.*



Die Stereoisomerie von Indirubin und Indigotin ist unwahrscheinlich, da Eisessig und Kaliumpermanganat verschieden wirken.

E. Schunk und L. Marchlewski [3]).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$, *Dibenzoyldiamidophenyläthan.* Zwei(?) Modificationen: a) Schmelzp. 83 bis 84°. A. Purgotti [4]). — b) Schmelzpunkt 217°.

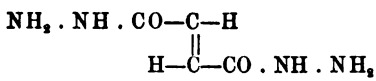


F. Feist und H. Arnstein [5]).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$, *α-Naphtalinazocyanessigester.* $C_{10}H_7.N:N.CH(CN).COOC_2H_5$: labile α-Modification, Schmelzp. 105°; $C_{10}H_7.NH.N:C(CN).COOC_2H_5$. α-Naphtylhydrazoncyanessigester: stabile β-Modification, Schmelzp. 147°. B. Marquardt [6]).

β-Naphtalinazocyanessigester = labile α-Modification, Schmelzpunkt 124°; β-Naphtylhydrazoncyanessigester = stabile β-Modification, Schmelzp. 145° [7]).

$C_4H_8O_2N_4$, *Fumarhydrazid.* Aus Fumarsäuredimethylester und Hydrazinhydrat. Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzp. 220° unter heftigem Aufschäumen. R. Radenhausen [8]).



---

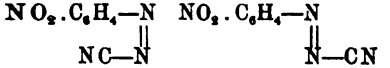
[1]) Ber. 28, 382. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 149. — [3]) Ber. 28, 539. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, 427. — [5]) Ber. 28, 426. — [6]) J. pr. Chem. 52, 168. — [7]) Daselbst, S. 170. — [8]) Daselbst, S. 451.

Digitized by Google

$C_{10}H_{16}O_2N_4$, *Acetonfumarylhydrazin.*

Aus Fumarhydrazid und Aceton. Weifse Krystalle, schmelzen unter Zersetzung bei 220°. R. Radenhausen[1]).

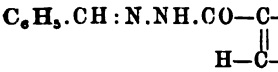
$C_7H_4O_2N_4$, *p-Nitrodiazobenzolcyanid.*



a) Syn: Gelbbrauner mikroskopischer Niederschlag. Schmelzpunkt 28 bis 29°. Aus diazotirter p-Nitranilinlösung und Cyankaliumlösung unter — 10°. Geht sehr leicht über in b) Anti: Intensiv feuerrothe Nadeln, Schmelzpunkt 86°. Letztere ist sehr beständig. Verhalten zu Reagenzien.

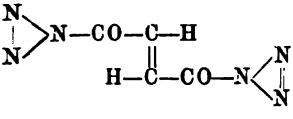
A. Hantzsch und O. W. Schulze[2]).

$C_{18}H_{16}O_2N_4$, *Benzalfumarylhydrazin.*



Aus Acetonfumarylhydrazin und Benzaldehyd. Weifse Blättchen; zersetzt sich gegen 220°. R. Radenhausen[3]).

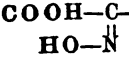
$C_4H_2O_2N_6$, *Fumarazid.*



Aus Fumarhydrazid, Natriumnitrit und Eisessig. Farblos, krystallinisch; explodirt äufserst heftig; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung. Derselbe[4]).

$C_2H_3O_3N$, *Oximidoessigsäure.* HO.CO.CH:N.OH. A. Hantzsch und W. Wild[5]) halten die Configuration noch für unbestimmt. Darstellung aus Dichloressigsäure, Monochloressigsäure[6]).

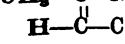
$C_3H_5O_3N$, *α-Oximidopropionsäure.*



Schmelzp. 178°. Aus α-Brompropionsäure und Hydroxylamin. A. Hantzsch und H. Wild[7]).

$C_4H_7O_3N$, *α-Oximidobuttersäure.* $CH_3.CH_2.C(COOH):N.OH$. Schmelzp. 154°. Aus Brombuttersäure wie Vorige[7]).

$C_8H_{13}O_3N$, *Acetylaminoanticrotonsäureäthylester*, s. $C_6H_{11}O_2N$.



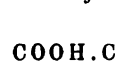
Schmelzp. 63°. R. Thomas-Mamert[8]).

---

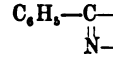
[1]) J. pr. Chem. 52, 452. — [2]) Ber. 28, 674—676. — [3]) J. pr. Chem. 52, 453. — [4]) Daselbst, S. 453. — [5]) Ann. Chem. 289, 289. — [6]) Daselbst, S. 295. — [7]) Daselbst, S. 297. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 13, 72.

Digitized by Google

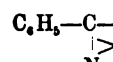
$C_9H_9O_3N$, *Benzaldoximessigsäure.*



Anti: Schmelzp. 98°; K-Salz.

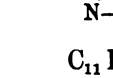


Syn: Konnte nicht erhalten werden.



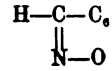
Aus Synaldoxim (Stickstoffäther), Schmelzp. 183°. Begründung der Constitution und Configuration. A. Hantzsch und W. Wild[1]).

$C_{11}H_{13}O_3N$, *Benzaldoximessigsäureäthylester.*



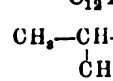
Schmelzp. 59°. Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. Dieselben[2]).

$C_{12}H_{15}O_3N$, *Dimethylglutarsäureanilsäure.*



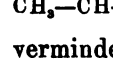
Maleïnoide Verbindung aus dem der Säure vom Schmelzp. 127 bis 128° entsprechenden Anhydrid (Schmelzp. 94 bis 95°), Schmelzp. 157°. Giebt erst beim Sieden unter stark vermindertem Druck das Anil. K. Auwers, A. Oswald, J. F. Thorpe[3]).

$C_{12}H_{15}O_3N$, *Dimethylbernsteinsäureanilsäuren.*



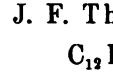
Para: Schmelzp. 169°. Aus dem Anhydrid mit Anilin. Wasser oder verdünnte Salzsäure liefern bei kurzem Kochen nicht das zugehörige Anil. *Anti*: Schmelzp. 135 bis 136°. Wird schon beim Erhitzen mit Wasser in das Anil verwandelt. Dieselben[4]).

$C_{13}H_{17}O_3N$, *Dimethylbernsteinsäure-p-tolilsäure.*



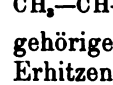
Para: Schmelzp. 198°.
Anti: Schmelzp. 164 bis 165°[5]).

$C_{14}H_{19}O_3N$, *Dimethylglutarsäure-p-tolilsäure.*



Maleïnoider Schmelzp. 179°[6]).

$C_{11}H_{11}O_3N$, *Oximidobenzalacetessigsäure.*



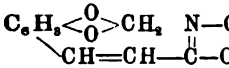
E. Knövenagel und W. Renner[7]) begründen für eine bei 186° schmelzende Säure die gezeichnete „labile Form".

---

[1]) Ann. Chem. 289, 290, 291, 305 ff. — [2]) Daselbst, S. 307. — [3]) Daselbst 285, 236. — [4]) Daselbst, S. 230, 232. — [5]) Daselbst, S. 231, 233. — [6]) Daselbst, S. 237. — [7]) Ber. 28, 2996 ff.

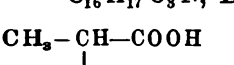
Digitized by Google

$C_{11}H_{11}O_3N$, *Piperonylidenacetonoxim.*



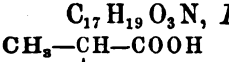
Schmelzpunkt unter Zersetzung gegen 179°. Configuration nicht aufgeklärt. L. Rousset[1]).

$C_{16}H_{17}O_3N$, *Dimethylbernsteinsäure-β-naphtilsäure.*



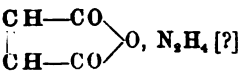
Para: Schmelzp. 209°.
Anti: Schmelzp. 140°. K. Auwers, A. Ostwald und J. F. Thorpe[2]).

$C_{17}H_{19}O_3N$, *Dimethylglutarsäure-naphtilsäuren.*



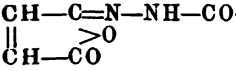
Maleïnoide: α-Naphtil, Schmelzp. 155°; β-Naphtil, Schmelzp. 151°[3]).

$C_4H_6O_3N_2$, *Maleïnsäureanhydrid-Hydrazin.*



Aus den Componenten entsteht ein gelbes Pulver obiger Zusammensetzung. H. A. Försterling[4]). Vergl. oben unter Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

$C_6H_6O_3N_2$, *Acetylamidomaleïnimid.*

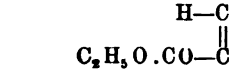


Aus Amidomaleïnimid mit Eisessig. Krystallnadeln, Schmelzp. ca. 280°[5]).

$C_7H_6O_3N_2$, *m-Nitrobenzaldoxim.* $NO_2.C_6H_4.CH:N.OH$.

Natriumsalze. Anti: $+ 2H_2O$; gelber Niederschlag. Kryoskopische Daten. Syn: $+ H_2O$; hellgelber Niederschlag. Kryoskopische Daten. H. Goldschmidt und L. Röder[6]).

$C_{18}H_{18}O_3N_2$, *Monoanilid* des *β-Anilino-äthylen-α-dicarbonsäureesters.*



M. Guthzeit und G. Band[7]) erhielten einen bei 117° schmelzenden Körper obiger Formel bei der Umsetzung von Anilin mit Dicarboxyglutaconsäureester, welcher sowohl in feinen Nädelchen als in blumenkohlähnlichen Aggregaten krystallisirt, und meinen, es liege hier vielleicht ein Fingerzeig für das Vorhandensein geometrisch isomerer Formen im Sinne obiger Symbole vor.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 349. — [2]) Ann. Chem. 285, 232, 234. — [3]) Daselbst, S. 237. — [4]) J. pr. Chem. 51, 389. — [5]) Daselbst, S. 391. — [6]) Ber. 28, 2015—2019. — [7]) Ann. Chem. 285, 124.

Digitized by Google

$C_4H_7O_3N_3$, *Oximidoessigsäureamid.*

$NH_2.CO-C-H$ (=) $N-O-CH_2-CO.NH_2$

Aus dem Ester mit Ammoniak. Schmelzp. 214°. A. Hantzsch und W. Wild[1]).

$C_7H_7O_3N_3$, *p-Nitrodiazobenzolmethyläther* und *p-Nitrophenylmethylnitrosamin.* $NO_2.C_6H_4.N_2OCH_3$.

H. v. Pechmann und L. Frobenius[2]) entscheiden sich für Structurisomerie, wie sie die Namen ausdrücken, und begründen dies durch das Verhalten der Körper zu Naphtol, Resorcin und Anilin.

$C_6H_9O_4N$, *Isonitrosoacetessigester.*

$CH_3.CO-C-CO.OC_2H_5$ (=) $N-OH$ — Syn

$CH_3.CO-C-CO.OC_2H_5$ (=) $HO-N$ — Anti

Begründung dieser Configuration für die aus Acetessigester entstehenden Isonitrosoderivate. Syn: Oel, durch Alkali *leicht* spaltbar; Anti: Oel, gegen Alkali beständig. Anti entsteht aus Syn beim Behandeln mit salpetriger Säure. M. Jovitschitsch[3]).

$C_{15}H_{11}O_4N$, *Phenylnitrozimmtsäuren.*

$NO_2.C_6H_4-C-H$ / $C_6H_5-C-COOH$ — cis

$NO_2.C_6H_4-C-H$ / $HO.CO-C-C_6H_5$ — trans

Cis. 1. Ortho: Schmelzp. 195 bis 196°, glänzende, durchsichtige, trikline, rechtwinkelige Prismen; 2. meta: Schmelzp. 181 bis 182°, glänzende, durchsichtige, trikline, langgestreckte Prismen; 3. para: Schmelzp. 213 bis 214°, nicht meſsbare Krystallnadeln.

Trans = Allo. 4. Ortho: Schmelzp. 146 bis 147°, monokline, kurze Prismen; 5. meta: Schmelzp. 195 bis 196° (?), seidenglänzende Nadeln; 6. para: Schmelzp. 138 bis 142° mit 1 Mol. Krystallwasser, rhombische dicke Prismen.

*Natrium*salze von 1. $+ 5H_2O$; 2. $+ 6H_2O$; 3. $+ 4H_2O$; 4. nicht beschrieben; 5. nicht analysirt: kanariengelbe Krystalle; 6. ebenso.

*Baryum*salze von 1. $+5H_2O$, sowie mit 8 oder mehr H_2O; 2. $+2H_2O$; 3. $+H_2O$; 4. fehlt; 5. $^1/_2H_2O$; 6. $+2H_2O$.

Silbersalze von 3. $+H_2O$; 1., 2., 6. wasserfrei; 4., 5. nicht analysirt. Die Säuren wurden dargestellt aus α-Toluylsäure und den entsprechenden Nitrobenzaldehyden bei Anwesenheit von Essigsäureanhydrid. M. Bakunin[4]). — Krystallmessungen obiger

---

[1]) Ann. Chem. 289, 302. — [2]) Ber. 28, 174. — [3]) Ber. 28, 2683—2687. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, I, 137—189.

Digitized by Google

Säuren und Salze. E. Scacchi[1]). Die Constitutionsformeln in den beiden citirten Abhandlungen sind falsch.

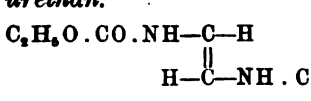
$C_{16}H_{13}O_4N$, *Phenylnitrozimmtsäuremethylester* (s. v. V.).

Cis. 1. Ortho: Schmelzp. 75 bis 76°, kurze, rhombische Prismen; 2. meta: Schmelzp. 78 bis 79°, lange, monokline Prismen; 3. para: Schmelzp. 141 bis 142°, monokline Nadeln.

Trans = Allo. 4. Ortho: Schmelzp. 94 bis 95°, lange Nadeln; 5. meta: Schmelzp. 115 bis 116°, glänzende, rhomboïde Plättchen; 6. para: Schmelzp. 147 bis 148,5°, sehr dünne Nädelchen. Die Ester entstehen aus den Silbersalzen der Säuren mit Jodmethyl. Ueber Versuche, die freien Säuren mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu esterificiren, vergleiche das Original, in welchem übrigens unrichtige Constitutionsformeln stehen. M. Bakunin[2]).

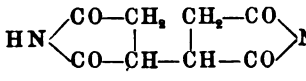
Krystallographische Daten. E. Scacchi[3]).

$C_8H_{14}O_4N_2$, *Fumarcarbaminsäureäthylester* = *Fumaräthylurethan.*



Aus Fumarazid und absolutem Alkohol. Kleine, gelbe Nadeln, Schmelzp. unter Zersetzung bei 220°. Besitzt neutrale Reaction. Aus den Lösungen in concentrirter Natronlauge oder Mineralsäure scheidet er sich unverändert wieder aus. R. Radenhausen[4]).

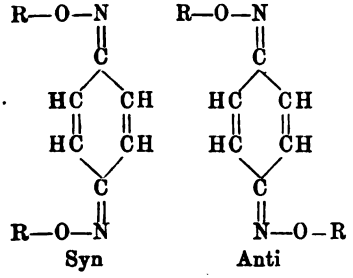
$C_8H_8O_4N_2$, *Butantetracarbonsäurediimid.*



Aus der *n*- und *h*-Säure entsteht dasselbe Diimid: sechsseitige Blättchen, welche gegen 320° verkohlen.

K. Auwers und T. V. Bredt[5]).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$, *Chinondioximacetate* (R = $CO-CH_3$).



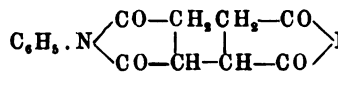
Syn labil: Schmelzp. 147°; Anti stabil: Schmelzp. 190°. Aus Chinondioxim und Essigsäureanhydrid. — Auch Thymochinonoxim liefert *zwei* Diacetylproducte. F. Kehrmann[6]).

[1]) Gazz. chim. ital. 25, I, S. 310—326. — [2]) Daselbst, S. 137—189. — [3]) Daselbst, S. 310—326. — [4]) J. pr. Chem. 52, 454. — [5]) Ber. 28, 885, 888. — [6]) Daselbst, S. 340—343.

Digitized by Google

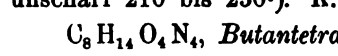
$C_{14}H_{10}O_4N_2$, *o-Dinitrostilbene.* $NO_2.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$. Trennung der cis- und trans-Modification mittelst Epichlorhydrin. J. Thiele und O. Dimroth [1]).

$C_{20}H_{16}O_4N_2$, *Butantetracarbonsäuredianil.*



a) Aus der Dianilsäure der *n*-Säure (s. $C_{20}H_{20}O_6N_2$), Schmelzp. 194 bis 197°, derbe Rhomben. b) Aus der Dianilsäure der *h*-Säure: Gemisch des vorigen mit dem nicht rein erhaltenen Stereomeren (Schmelzp. unscharf 210 bis 230°). K. Auwers und T. V. Bredt [2]).

$C_8H_{14}O_4N_4$, *Butantetracarbonsäuretetramid.*



a) *n*-Derivat rhombische Blättchen, bräunt sich bei 280°, verkohlt, ohne zu schmelzen, bei etwa 310°. Entstehung aus der Säure, dem Anhydrid oder (besser) dem neutralen Methylester. b) *h*-Derivat konnte nicht erhalten werden [3]).

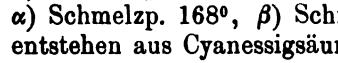
$C_{11}H_{10}O_4N_4$, *Nitrobenzolazocyanessigster* [4]). $NO_2.C_6H_4.N{=}N.CH(CN).CO.OC_2H_5$.

1. Ortho: α) Schmelzp. 116°, β) Schmelzp. 146°; 2. meta: α) Schmelzp. 136 bis 137°, β) Schmelzp. 124 bis 125°; 3. para: α) Schmelzp. 168°, β) Schmelzp. 184°. α = labil. Die Körper entstehen aus Cyanessigsäureäthylester und Mononitrodiazobenzolsalzen. Die Isomerie soll auf der Verschiebung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff beruhen:

$$N{=}N{-}CH \text{ und } NH{-}N{=}C.$$

P. W. Uhlmann [5]).

$C_{20}H_{22}O_4N_4$, *Dioxobernsteinsäureäthylesterosazone.*



Drei Modificationen: α) Schmelzp. 120 bis 121°; β) Schmelzp. 136 bis 137°; γ) Schmelzp. 173 bis 175°. Aus Phenylhydrazin und Dioxobernsteinsäureäthylester. Die β-Modification ist die beständigste. Uebergang von α in β, sowie von γ in β.

R. Anschütz und H. Pauly [6]).

$C_{22}H_{26}O_4N_4$, Dioxobernsteinsäurepropylesterosazone. Vorläufige Ankündigung von Isomeren. Dieselben [7]).

$C_{32}H_{34}O_4N_8$, *Butantetracarbonsäuretetraphenylhydrazid.* $C_4H_6(CO.NH.NH.C_6H_5)_4$, a) aus dem Aethylester der *n*-Säure: mikro-

---

[1]) Ber. 28, 1412. — [2]) Daselbst, S. 886, 889. — [3]) Daselbst, S. 883, 887. — [4]) Vergl. Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 998. — [5]) J. pr. Chem. 51, 217—239. — [6]) Ber. 28, 64—69. — [7]) Daselbst, S. 67.

Digitized by Google

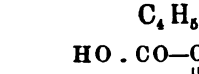
skopische Prismen, Schmelzp. über 280°; b) weifse Nädelchen, Schmelzp. über 280°, aus dem Aethylester der *h*-Säure.

K. Auwers und T. V. Bredt[1]).

$C_4H_5O_5N$, *Oximidoessigacetsäure.*

Schmelzp. 181°. Begründung dieser Configuration. A. Hantzsch und W. Wild[2]).

$C_5H_7O_5N$, *Oximidopropionacetsäure.*

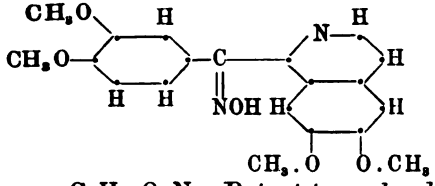


Schmelzp. 130 bis 132°. Begründung dieser Configuration[3]).

$C_{14}H_{16}O_5N_2$, *Dioxobernsteinsäureäthylestermonophenylhydrazon.*

Vermuthung, dafs zwei Isomere (Schmelzp. 72 bis 73° und Schmelzp. 77°) existiren. R. Anschütz und H. Pauly[4]).

$C_{20}H_{20}O_5N_2$, *Papaveraldoxim.*



Zwei Modificationen: labil, Schmelzp. 232 bis 235°; stabil, Schmelzp. 254°. Umlagerungen, Versuche zur Configurationsbestimmung. R. Hirsch[5]).

$C_8H_{12}O_6N_2$, *Butantetracarbondiaminsäure.*

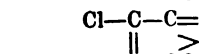
a) Aus der *n*-Säure: Schmelzp. 181°; b) aus der *h*-Säure: Schmelzp. 169°. Constitution und Configuration nicht aufgeklärt.

K. Auwers und T. V. Bredt[6]).

$C_{20}H_{20}O_6N_2$, *Butantetracarbonsäuredianilsäure.*

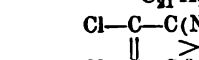
a) Aus dem Anhydrid (Schmelzp. 247°) und Anilid, breite, stumpfe Nadeln, Schmelzp. 187°; b) aus Anhydrid (Schmelzp. 168°), lange Nadeln, Schmelzp. 167°[7]).

17. **Bestandtheile: C, H, O, N, Cl.** $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2$, *Dichlor-*



maleïndianil, Schmelzp. 186°. R. Anschütz und Ch. Beavis[8]).

$C_{21}H_{27}ON_3Cl_2$, *Dichlormaleïn-p-toluilpiperidid.*



Schmelzp. 107°. R. Anschütz, Ch. Beavis, Günther[9]).

---

[1]) Ber. 28, 886, 889. — [2]) Ann. Chem. 219, 289—298 ff. — [3]) Daselbst, S. 289, 303. — [4]) Ber. 28, 67. — [5]) Monatsh. Chem. 16, 830 ff. — [6]) Ber. 28, 884, 887. — [7]) Daselbst, S. 885, 889. — [8]) Daselbst, S. 58. — [9]) Daselbst, S. 58.

Digitized by Google

$C_9H_8O_2NCl$, *p-Chlorbenzsynaldoximacetat.*

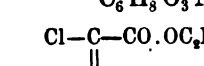
Die Geschwindigkeit des Zerfalls in Nitril und Essigsäure beträgt C = 0.000727, während A. Hantzsch früher [1]) in Folge eines Versehens 0,000371 angegeben hatte. Schmelzp. nicht 78°, sondern 84°. A. Hantzsch [2]).

$C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, *Anilidomonochlormaleïnanil.* Schmelzp. 188°.

$C_{17}H_{13}O_2N_2Cl$, *Methylanilidomonochlormaleïnanil.* Schmelzp. 189°. R. Anschütz und Ch. Beavis [3]).

$C_6H_8O_3NCl$, *Chlormaleïn* (fumar ?) *äthylestersäuremonoamid.*

oder



Einwirkung von Ammoniak. R. Thomas-Mamert [4]).

$C_{12}H_{11}O_3NCl_2$, *Dichlormaleïnanildimethyläther.* Schmelzp. 110°. Begründung der Constitution. R. Anschütz und Ch. Beavis [5]).

$C_{14}H_{15}O_3NCl_2$, *Dichlormaleïnanildiäthyläther.* Schmelzp. 96° [5]).

$C_{20}H_{21}O_5N_2Cl$, *Papaveraldoximchlorhydrate.*

R. Hirsch [6]) theilt verschiedene Beobachtungen über weifses und gelbes Chlorhydrat mit:

A. Gelb, nadelförmig, Schmelzp. 80 bis 86° (im Krystallwasser), $+12H_2O$.
B. Weifs, sintert bei 90°, Schmelzp. 220 bis 225°, $+10H_2O$.
C. Gelb, rhombische Tafeln, Schmelzp. 95°, $+4H_2O$.
D. Gelb, nadelförmig, $+3H_2O$.

18. **Bestandtheile: C, H, O, N, Br.** C_7H_6ONBr, *m-Brombenzaldoxim.* $Br.C_6H_4.CH:N.OH$. Eine Modification, Schmelzp. 71,5°. A. Einhorn und A. Gernsheim [7]).

p-Brombenzsynaldoxim, Schmelzpunkt nicht 128°, sondern 143 bis 145°. A. Hantzsch [8]).

$C_7H_4ON_3Br_3$, *s-Tribromphenylazocarbamid.* $Br_3C_6H_2.N=N-CO.NH_2$. Rothe, lange, flache Nadeln, Schmelzp. 176°. Die Existenz eines labilen Isomeren konnte nicht nachgewiesen werden. O. Widman [9]).

$C_9H_8O_2NBr$, *p-Brombenzsynaldoximacetat.* Schmelzp. nicht 91 bis 92°, sondern 76 bis 77°. A. Hantzsch [8]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 519. — [2]) Daselbst 18, 385. — [3]) Ber. 28, 58. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 13, 853. — [5]) Ber. 28, 57, 59. — [6]) Monatsh. Chem. 16, 831 ff. — [7]) Ann. Chem. 284, 143. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 385. — [9]) Ber. 28, 1929.

Digitized by Google

$C_{11}H_{10}O_2N_3Br$, *m-Brombenzolazocyanessigester.* $Br.C_6H_4.N:N.CH(CN)CO.OC_2H_5$. α) Schmelzp. 153° labil; β) *m-Bromphenylhydrazoncyanessigester*, Schmelzp. 102° stabil; α aus Cyanessigester und Bromdiazobenzolchlorid, wird aus seiner Kaliverbindung durch *Salzsäure* wieder ausgeschieden, während Kohlensäure daraus die β-Verbindung liefert. α geht auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkohol in β über. B. Marquardt[1]).

$C_{11}H_9O_2N_3Br_2$, *Dibrom* ($N_2 : Br : Br = 1 : 2 : 5$) *benzolazocyanessigester.* $Br_2C_6H_3.N:N.CH(CN)CO.OC_2H_5$. α = labil, Schmelzp. 172°; *Dibromphenylhydrazoncyanessigester* = β = stabil, Schmelzp. 144°[2]).

$C_{11}H_8O_2N_3Br_3$, *Tribrom* ($N_2:Br:Br:Br = 1:2:4:6$) *benzolazocyanessigester* $Br_3C_6H_2.N{=}N.CH(CN)COO.C_2H_5$. α = labil, Schmelzp. 134°; *Tribromphenylhydrazoncyanessigester* = β = stabil, Schmelzp. 141°[3]).

$C_7H_5O_5N_2Br$, *o-Nitro-m-Brombenzaldoxim*, $NO_2BrC_6H_3.CH:N.OH$. Eine Modification. Schmelzp. 113°. A. Einhorn und A. Gernsheim[4]).

19. **Bestandtheile: C, H, O, N, J.** $C_9H_8O_2NJ$, *p-Jodbenzsynaldoximacetat.* Schmelzp. 79 bis 80°, nicht 127°. A. Hantzsch[5]).

$$J.C_6H_4-\underset{\underset{N-O.CO.CH_3}{\|}}{C}-H$$

20. **Bestandtheile: C, H, S, N, Cl.** $C_{12}H_9SN_2Cl$, *Anti-p-Chlordiazobenzolthiophenyläther.* Gelbe, rechteckige Tafeln, Schmelzpunkt 60 bis 62°. Darstellung, Löslichkeit, Verhalten.

$$Cl.C_6H_4-\underset{\underset{N-S.C_6H_5}{\|}}{N}$$

A. Hantzsch und H. Freese[6]).

$C_{12}H_8SN_2Cl_2$, *o,p-Dichlordiazobenzolthiophenyläther.* $Cl_2C_6H_3.N:N.S.C_6H_5$. Goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 55 bis 56°[7]).

21. **Bestandtheile: C, H, S, N, Br.** $C_{12}H_9SN_2Br$, *p-Bromdiazobenzolthiophenyläther.* $Br.C_6H_4.N:N.S.C_6H_5$. Eine Modification (Anti?). Dunkelrothbraune Blättchen, Schmelzp. 44°. Darstellung, Eigenschaften[7]).

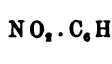
22. **Bestandtheile: C, H, O, S, N.** $C_{12}H_{10}O_2SN_2$, *Benzolsulfodiazobenzol.* $C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5$. Versuche, Isomere darzustellen. H. v. Pechmann[8]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 162. — [2]) Daselbst, S. 165. — [3]) Daselbst, S. 167. — [4]) Ann. Chem. 284, 145. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 385. — [6]) Ber. 28, 3241. — [7]) Daselbst, S. 3244. — [8]) Daselbst, S. 862.

Digitized by Google

$C_{12}H_9O_2SN_3$, *p-Nitrodiazobenzolthiophenyläther.*



Eine Modification: Anti; goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 96 bis 97°. Darstellungen, Umlagerungsversuche. A. Hantzsch und H. Freese[1]).

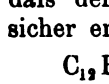
$C_6H_6O_3SN_2$, *Benzoldiazosulfosäure.* $C_6H_5.N_2.SO_3H$.

*Kalium*salz. H. v. Pechmann und L. Frobenius[2]) leugnen zwar nicht die Möglichkeit der Raumisomerie, glauben aber doch, dafs der Beweis der Structuridentität [A. Hantzsch[3])] nicht sicher erbracht sei.

$C_{12}H_{10}O_3S_2N_2$, *Diazosulfanilsäurethiophenyläther.*

Natriumsalz: gelbe Blättchen. Aus Diazosulfanilsäure, Alkali und Phenylmercaptan. Kann aus dem *Anti*salz der Diazosulfanilsäure nicht erhalten werden. A. Hantzsch und H. Freese[4]).

$C_6H_6O_4SN_2$, *Diazobenzolsulfosäure.*



*Natrium*salze. Syn: Weifse, seidenglänzende Nadeln, reagirt stark alkalisch, kuppelt mit alkalischem β-Naphtol intensiv. Der Diazostickstoff entweicht quantitativ im CO_2-Strom. Verhalten zu Salzlösungen und Ammoniak, Leitvermögen, Umlagerungen.

Anti: Perlmutterglänzende Blättchen, kuppelt nicht mit alkalischem β-Naphtol. Details wie oben. A. Hantzsch und D. Gerilowski[5]).

Nur das Synsalz liefert mit Phenylmercaptan das Salz des Thioäthers, während sich das Antisalz völlig indifferent verhält. A. Hantzsch und H. Freese[6]).

*Kalium*salze. Vergleiche der Syn- und Anti-Form nach Analogie der Natriumsalze (s. o.). A. Hantzsch und D. Gerilowski[7]).

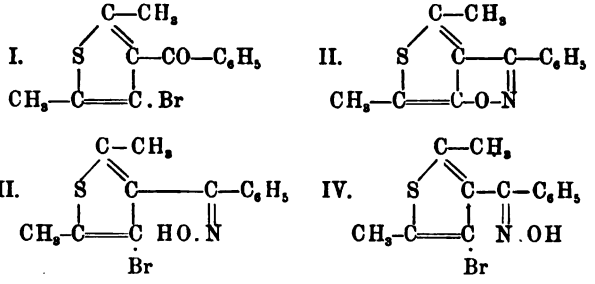
$C_{12}H_9O_4SN_3$, *Benzolsulfo-p-nitrodiazobenzol.* $C_6H_5.SO_2.N:N.C_6H_4.NO_2$. Versuche, isomere Modificationen darzustellen. H. v. Pechmann[8]).

---

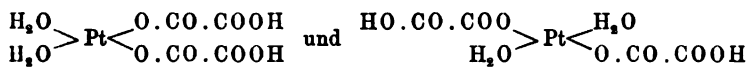
[1]) Ber. **28**, 3245. — [2]) Daselbst, S. 176. — [3]) Daselbst **27**, 3527. — [4]) Daselbst, S. 3247, 3249. — [5]) Daselbst, S. 2002—2012. — [6]) Daselbst, S. 3249. — [7]) Daselbst, S. 2002—2012. — [8]) Daselbst, S. 862.

Digitized by Google

23. Bestandtheile: C, H, O, S, N, Br. $C_{18}H_{11}OSNBr$, *Bromthioxenylphenylketoxim.* M. Kitt[1]) meint, dafs der Grund, warum das Oxim des Körpers I. kein Indoxazenderivat (II.) liefert, vielleicht darin zu suchen sei, dafs das Oxim in Folge des Einflusses der Halogenatome [vgl. H. W. Smith[2])] und des Baues des Thiophens [vgl. A. Hantzsch, H. Goldschmidt, E. Zanoli[3])] nicht in der Form III., sondern in der stereomeren IV. existire:



24. Organische Platinverbindungen. P. Klason: „Ueber die Constitution der Platinverbindungen[4])". Es wird zunächst im Hinblick auf die A. Werner'sche Raumisomeriehypothese die Frage erörtert, ob das Platin in seinen höheren Ammoniakverbindungen wirklich Stickstoff an Stickstoff gebunden enthält oder nicht, sodann wird die Unrichtigkeit der Jörgensen'schen Anschauung über die Platinammoniakchlorüre nachgewiesen und eine neue structurchemische Möglichkeit der Isomerie für die Tetraammoniake entwickelt. Dafs die Platooxalsäure im Werner'schen Sinne:

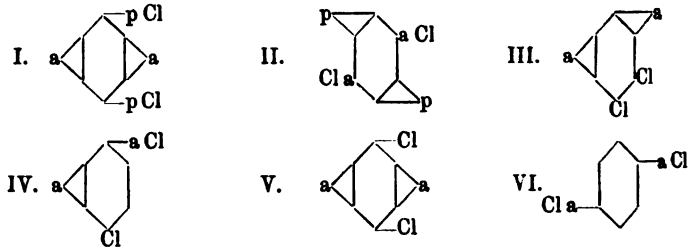


stereoisomer sein könne, ist hinfällig, da Söderbaum nachgewiesen hat, dafs die Isomerie auch ohne das Krystallwasser besteht. Die Erörterung von Raumisomeriemöglichkeiten, im Gegensatze zu Werner's Octaëder auf die *doppelte hexagonale Pyramide* basirt, soll u. A. die von Werner und Miolati gefundene allmähliche Steigerung des Leitvermögens erklären, wobei unter Zuhülfenahme von tautomeren Formen (III., IV.) folgende Typen entwickelt werden:

---

[1]) Ber. 28, S. 180. — [2]) Daselbst 24, 4025. — [3]) Daselbst 31; 25, 2573. — [4]) Daselbst 28, 1477—1489.

Digitized by Google



$Pt(C_2H_5)_4S_2Cl_2$, *Platinäthylsulfidchloride.* Trennung und Eigenschaften der α- und β-Formen. P. Klason [1]).

$Pt(C_2H_5)_4S_2Br_2$, *Platinäthylsulfidbromide.* Leitfähigkeit der α- und β-Form. P. Klason und S. Arrhenius [2]).

$Pt[(CH_3)_2NH.HCl]_2Cl_4$, *Dimethylaminchloroplatinat.* Zwei rhombische Modificationen. Gemessen. B. G. Negri [3]).

$C_6H_{18}N_2PtCl_6$, *Diaminohexanchloroplatinat.*

$CH_3-CH(ClNH_3)-CH_2-CH_2-CH(ClNH_3)-CH_3 . PtCl_4$

a) φ: Zersetzt sich bei 230°.
b) χ: Schmilzt unter Zersetzung bei 211°.

a) ist schwerer löslich als b). H. Günther und J. Tafel [4]).

25. **Anorganische Isomerie.** N. Kurnakow: „Ueber die zusammengesetzten Metallbasen [5]).“ Der Verfasser (S. 520) findet, dafs die auf die Coordinatenzahl begründete Theorie A. Werner's [vergl. Bischoff-Walden: Handbuch der Stereochemie [6])] keine befriedigende Erklärung der Ursache einer solchen Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften des Wassers oder Ammoniaks und der anderen eine zusammengesetzte Verbindung bildenden Gruppen giebt, wie sie factisch vorhanden sind. Dagegen erklärt die Werner'sche Vorstellung über die stereochemische *Isomerie* der Körper $PtCl_2.2NH_3$ und $PtCl_2.2NH_3.2C_5H_5N$ die Beziehungen derselben am einfachsten und deutlichsten.

HgO. *Quecksilberoxyd.* Thermochemisches über das Isomerieverhältnifs der rothen und gelben Modification. R. Varet [7]). Ferner giebt der Autor [8]) folgende Tabelle für die isomeren Transformationen einiger

---

[1]) Ber. 28, 1493. — [2]) Daselbst, S. 1495. — [3]) Zeitschr. Kryst. 24, 319—320. — [4]) Ber. 28, 383 ff. — [5]) J. pr. Chem. 52, 117—192, 490—528. — [6]) S. 634. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 13, 471. — [8]) Daselbst, S. 678; vergl. auch S. 765.

Digitized by Google

Quecksilberverbindungen:

Cal.
+ 3,0, wenn HgJ_2 gelb in roth übergeht,
+ 0,3, „ Hg_2J_2 grüngelb in amorph-gelb übergeht,
+ 0,0, „ HgO gelb-amorph in roth-amorph „
+ 0,24, „ HgS schwarz-amorph in roth-amorph übergeht,
+ 0,30, „ HgS „ „ „ roth-krystallinisch übergeht,
+ 0,06, „ HgS roth- „ „ „ „ „
+ 3,96, „ HgSe amorph in HgSe krystallinisch übergeht.

SnO_4H_2 und SnO_3H_2, *Zinnsäuren*. R. Lorenz[1]) führt den Nachweis, dafs beide Hydratformen der Zinnsäure in *zwei* Modificationen existiren, die sich chemisch verschieden verhalten. Der Grund der Isomerie kann nicht in dem Grade der Hydratation, sondern mufs in anderen Ursachen gesucht werden.

$K_2O_4SN_2$, *Kaliumnitrososulfat*. E. Divers und T. Haga[2]) bestreiten, dafs das Salz, wie A. Hantzsch glaubt, in zwei Formen existire. Die Hantzsch'sche Formel KO–N=N–SO_3K erklärt besser die Stabilität dieses Salzes gegen Alkalien als die anderen Formeln.

IV. Beziehungen zwischen chemischen Reactionen und räumlichen Verhältnissen.

1. Ringsysteme.

A. Michael[3]) wiederholt seinen Satz, dafs die Erscheinung des Ringschliefsens eine periodische Function der Kettenlänge sei, und weist auf die von Anderlini beobachtete Anhydridbildung bei den normalen zweibasischen Säuren hin.

W. Marckwald[4]) discutirt die Frage der „Constitution der Ringsysteme“ und polemisirt gegen Bamberger's[5]) Hypothese von den „centrischen Bindungen“.

P. Friedländer und J. Weisberg[6]) leiten aus dem Sachse'schen Benzolmodell bezw. dem Hexamethylen die inneren Verkettungsmöglichkeiten durch andere Ringglieder ab, die bei der einen Form (je drei Kohlenstoffatome in zwei parallelen Ebenen) in der Metastellung (Tropin, Hexahydroisophtalsäure), bei der

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 373. — [2]) Ber. 28, 996 und Chem. Soc. J. 67, 1095, vgl. auch C. M. Luxmoore, daselbst, S. 1019. — [3]) J. pr. Chem. 52, 356. — [4]) Ber. 28, 114—116. — [5]) Daselbst 27, 3427. — [6]) Daselbst 28, 1838.

Digitized by Google

anderen in Gebilden, die analog den beständigen Tetrahydrobenzolderivaten constituirt sind, in der Parastellung erfolgt.

O. Hinsberg und A. Strupler[1]) erkannten bisher, dafs die Dibenzolsulfonderivate der o-, m-, p-Phenylendiamine in Bezug auf die Ringschlüsse mit Alkylendibromiden folgende Regel zeigen: p-Diamin läfst die N-Atome nicht durch CH_2–CH_2 verknüpfen, o-Diamin dagegen sowohl durch Methylen als durch Aethylen und Trimethylen. Die Aethylenverbindung ist die stabilste; m-Diamin wahrscheinlich durch Aethylen verknüpfbar.

Specielle Fälle.

A. Anorganische homocyklische Systeme.

Azidring*schlufs* mittelst *salpetriger Säure*: Aus *Succinyl*hydrazid. *Oxa*zid konnte nicht erhalten werden, wohl aber *Glycol*azid. Th. Curtius[2]).

Aus Fumarhydrazid: R. Radenhausen[3]).

Aus Carbaminsäurehydrazid, Kohlensäurehydrazid: Th. Curtius und V. Heidenreich[4]).

Aus Hippurhydrazid: Th. Curtius[5]).

Aus Tetrazylhydrazin: J. Thiele und H. Ingle[6]).

Mittelst *Diazobenzolsalze* aus o-, m-, p-Nitro-, aus o-Brom-, aus o-, m-, p-Oxy- und aus m-Amidobenzoylhydrazid. A. Struve und R. Radenhausen[7]).

Spaltung des Benzazides durch nascenten Wasserstoff, Brom, Alkohol, Anilin: Th. Curtius[8]).

Spaltung des Hippurazides[9]).

Dieser Ring ist wahrscheinlich im Oxydationsproduct des Dibenzylhydrazins vorhanden. Th. Curtius und E. Quedenfeldt[10]).

Constitution des Ozons. J. W. Brühl[11]).

B. Anorganische heterocyklische Systeme.

Discussion der Structur der Dimetaphosphimidsäure und der Diphosphornitrilsäure. H. N. Stokes[12]).

Speculationen über diesen Ring. A. Michaelis und W. Kärsten[13]).

---

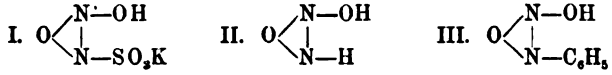
[1]) Ann. Chem. 287, 220. — [2]) J. pr. Chem. 52, 221, 224. — [3]) Daselbst, S. 453. — [4]) Daselbst, S. 467, 472. — [5]) Daselbst, S. 252. — [6]) Ann. Chem. 287, 238. — [7]) J. pr. Chem. 52, 227—242. — [8]) Daselbst, S. 214—219. — [9]) Daselbst, S. 252. — [10]) Ber. 28, 2347. — [11]) Daselbst, S. 2834. — [12]) Amer. Chem. J. 17, 278. — [13]) Ber. 28, 1239.

Digitized by Google

Azoxyverbindungen durch Reduction von Nitrokörpern mit arseniger Säure. H. Lösner[1]). Mit Blei. A. Wohl[2]). Dinitroazoxybenzoësäure: A. Shukoff[3]).

Azoxymethylanilin aus Nitrosodimethylanilin und Trihalogenphenolen. Edeleanu und Enescu[4]).

J. Thiele und A. Lachmann[5]) finden, dafs das Nichtentstehen von Nitramid (II.) aus stickoxydschwefligsaurem Salz (I.) ein Beweis gegen die Ansicht von Hantzsch über die Constitution der primären Nitramine sei.

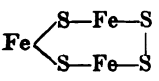


III. ist die Diazobenzolsäure nach Hantzsch.

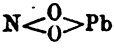
Gründe gegen die Annahme dieses Systems im oxysulfazotinsauren und trisulfooxyazosauren Kalium. A. Hantzsch und W. Semple[6]).

Discussion der Structur der Dimetaphosphorsäurederivate. H. N. Stokes[7]).

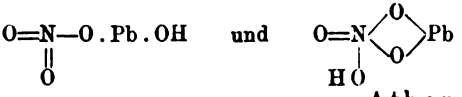
Structurformel des Marcasit. A. P. Brown[8]).



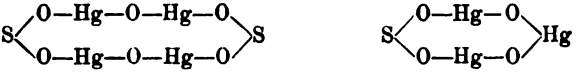
Dieser Ring wird von A. P. Brown[9]) im Pyrit angenommen.



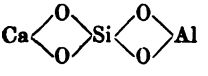
Discussion der Formeln:



Athanesesco[10]).



Doppelverbindungen des Mercurisulfats mit Thiophen. G. Denigès[11]).

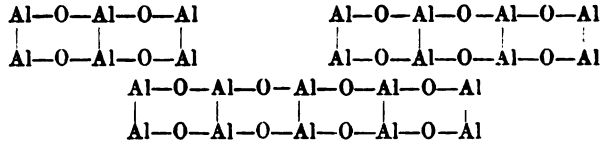


Vesuvianstructur: P. Jannasch und P. Weingarten[12]). Vgl. unten.

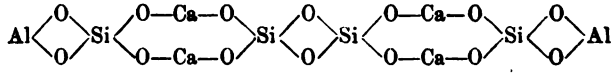
---

[1]) Ber. 28, Ref., S. 125. — [2]) Daselbst, S. 691. — [3]) Daselbst, S. 1801. — [4]) Bull. soc. rom. 4, Nr. 1 u. 2. — [5]) Ann. Chem. 288, 276 ff. — [6]) Ber. 28, 2744—2751. — [7]) Amer. Chem. J. 17, 278. — [8]) Chem. News 71, 181. — [9]) Daselbst, S. 180. — [10]) Bull. soc. chim. [3] 13, 177. — [11]) Daselbst, S. 537. — [12]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 362.

Digitized by Google



Discussion dieser Ringe in den Aluminiumhydraten:
E. Schlumberger[1]).



Vesuvianstructur. P. Jannasch und P. Weingarten[2]).

C. Organische homocyklische Systeme.

Die „Vinaconsäure" faſst R. Marburg als Trimethylenderivat auf[3]).

Methyltrimethylen aus Butylenbromid. N. Demjanoff[4]).

Sprengung des Ringes bei der Einwirkung von Na-Malonsäureester auf 1,1-Trimethylendicarbonsäureester. W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[5]).

E. Buchner[6]) constatirte, daſs unter den Trimethylenpolycarbonsäuren die 1,2-Dicarbonsäuren und die fumaroide symmetrische Tricarbonsäure besonders beständig sind gegen spaltende Agentien. Die Festigkeit des Ringsystems wird demnach durch symmetrisches Anfügen von Carboxylgruppen erhöht. Die unbeständigste Verbindung ist der Trimethylentricarbonessigester, welcher sich nicht einmal verseifen läſst, ohne daſs Ringsprengung eintritt.

β-Methylcumarsäure dimerisirt sich unter dem Einflusse des Lichtes. J. Bertram und R. Kürsten[7]).
Ebenso Zimmtsäure, die in α-Truxillsäure übergeht[8]).

Vergeblicher Versuch, ein Tetramethylenderivat aus Oxal- und Bernsteinsäureester zu erzeugen.
W. Wislicenus und M. Nassauer[9]).

Annahme dieses Ringes im Oxalyldibenzylketon:
L. Claisen und Th. Ewan[10]).

---

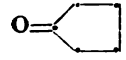
[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 55. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 362. — [3]) Ber. 28, 12. — [4]) Daselbst, S. 22. — [5]) Chem. Soc. J. 67, 111. — [6]) Ann. Chem. 284, 202. — [7]) J. pr. Chem. 51, 324. — [8]) Daselbst, S. 325. — [9]) Ann. Chem. 285, 10. — [10]) Daselbst, S. 284, 292.

Digitized by Google

Methylpentamethendicarbonsäure aus β-Methyltetramethendibromür und Dinatriummalonester. W. Euler[1]).

Cyclopentendicarbonsäure aus Pimelinsäure und Sprengung zu Adipinsäure durch Aetzkali. R. Willstätter[2]).

Spaltung des Hexachlorketo-R-pentens zu Pentinsäure. Th. Zincke[3]).



Chromophorer Charakter dieses Ringes in Oxydiphenylketonen. W. Städel[4]).

Speculationen über die inneren Bindungen des Benzols. G. Heyl und V. Meyer[5]).

V. Meyer[6]): „Bemerkungen zu der Abhandlung von Brühl[7]): Ueber das Benzolproblem.

Configuration des Benzols: Monod, „Stéréochimie“[8]), Auszug aus: Friedel, „Sur les hexachlorures de benzène“[9]).

Ringschlüsse.

Cyclohexanone aus 1-5-Diketonen. E. Knövenagel[10]).

Keto-R-hexenderivat aus Isobutyliden-, Isovaleryliden-, Oenanthylidenacetessigester, Methylen-, Aethyliden-, Isobutyliden-, Isovaleryliden-, Oenanthyliden-, Benzylidenbisacetondicarbonsäureester. Derselbe[11]).

Dimethylhexamethylenketon aus Dimethylpimelinsäure. F. St. Kipping[12]).

Dimethylketohexamethylen aus dimethylpimelinsaurem Calcium. N. Zelinsky[13]).

Trimethylhexamethylenketon aus trimethylpimelinsaurem Calcium. N. Zelinsky und A. Reformatzky[14]).

Diäthylketohexamethylen aus diäthylpimelinsaurem Calcium. N. Zelinsky und W. Rudewitsch[15]).

Diketohexamethylen (1,4. Cyclohexandion) aus bernsteinsaurem Calcium. F. Feist[16]).

Dihydroresorcin aus γ-Acetylbuttersäure. D. Vorländer[17]).

p-Xylochinon aus dem Aldol des Diacetyls. H. v. Pechmann und E. Wedekind[18]).

Cymol aus Citral. F. Tiemann und F. W. Semmler[19]).

---

[1]) Ber. 28, 2953. — [2]) Daselbst, S. 655, 664. — [3]) Daselbst, S. 1644. — [4]) Daselbst, S. 113. — [5]) Daselbst, S. 2776—2793. — [6]) Daselbst, S. 3195, 3196. — [7]) Daselbst, S. 2775. — [8]) Paris 1895, S. 136. — [9]) Bull. soc. chim. [3] 5, 130. — [10]) Ann. Chem. 289, 133ff. — [11]) Daselbst 288, 321—360. — [12]) Chem. Soc. J. 67, 350. — [13]) Ber. 28, 781. — [14]) Daselbst, S. 2944. — [15]) Daselbst, S. 1342. — [16]) Daselbst, S. 738. — [17]) Daselbst, S. 2349. — [18]) Daselbst, S. 1845. — [19]) Daselbst, S. 2134.

Digitized by Google

Pseudocumol aus Methyläthylacroleïn und Aceton und ähnliche: Ph. Barbier und L. Bouveault[1]).

Spaltungen.

Spaltung der Salicylsäure und der Guajacolcarbonsäure in Pimelinsäure. A. Einhorn und J. S. Lumsden[2]).

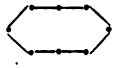
Spaltung des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters durch amylalkoholisches Kali. Dieselben[3]).

Spaltung des Dihydroresorcins durch Barytwasser.
D. Vorländer[4]).

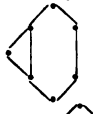
Spaltung des Pulegonbromids durch Alkali. O. Wallach[5]).

Spaltung des Menthonringes durch Oxydation.
E. Beckmann und H. Mehrländer[6]).

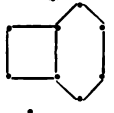
Abbau des Carvons und der Camphersäure.
F. Tiemann und F. W. Semmler[7]).



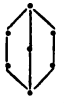
E. Knövenagel[8]) weist darauf hin, dafs es stereochemisch interessant sei, dafs, ebenso wenig wie W. H. Perkin[9]) die Erzeugung des achtgliederigen Ringes erreichte, auch die Combination von Benzaldehyd mit Benzylidendisacetondicarbonsäureester nicht zu einem solchen führt.



Hypothetische Annahme dieses Systems im Benzoylderivat des Phenylcyclophenylenmethylenoxyds.
P. Cohn[10]).



Discussion, ob dem Inden dieses Skelett zu Grunde liegt:
M. Dennstedt u. C. Ahrens[11]). Vgl. W. Marckwald[12]).



Campherconstitution und Uebersicht über die einzelnen Abbauproducte. F. Tiemann[13]).

Campher aus bromcamphersaurem Calcium.
J. Bredt und M. v. Rosenberg[14]).

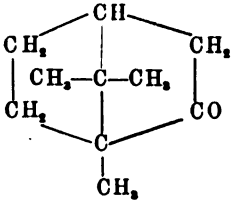
Die Autoren sind der Ansicht[15]), dafs die leichte *Sprengung* des Pentamethylenringes in der Camphergruppe durch die starke Anhäufung von Kohlenstoffradicalen an der betreffenden Stelle

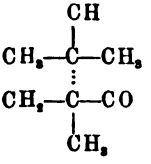
---

[1]) Compt. rend. 120, 1421. — [2]) Ann. Chem. 286, 258, 268. — [3]) Daselbst, S. 266. — [4]) Ber. 28, 2348. — [5]) Ann. Chem. 289, 359. — [6]) Daselbst, S. 378. — [7]) Ber. 28, 2148, 2156. — [8]) Ann. Chem. 288, 350. — [9]) Chem. Soc. J. 65, 86, 572—602. — [10]) Monatsh. Chem. 16, 278. — [11]) Ber. 28, 1334. — [12]) Daselbst, S. 1501. — [13]) Daselbst, S. 1079—1093. — [14]) Ann. Chem. 289, 3. — [15]) Daselbst, S. 8.

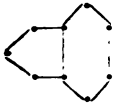
Digitized by Google

veranlafst sei, welche die gegenseitige Bindungsenergie der beiden quaternären Kohlenstoffe im Ringe lockert:





Abbau des Pinens: F. Tiemann und F. W. Semmler[1]).
Spaltung des Carvons. A. v. Baeyer[2]).



Tolylketohydrinden aus Xylalphtalid und Natriummethylat. E. Braun[3]).

β-Ketotetrahydronaphtalin aus phenylenessigpropionsaurem Calcium. A. Einhorn und J. S. Lumsden[4]).

Methyltrioxynaphtalincarbonsäureester aus Acetessigester [?]. F. Feist und H. Belart[5]).

Spaltung des Dihydronaphtalins zu o-Phenylendiessigsäure. E. Bamberger und W. Lodter[6]).

Spaltung des Nitronaphtalins zu Isatincarbonsäure. P. Friedländer und J. Weisberg[7]).

Spaltung der β-Oxynaphtoësäuren zu Phenylessigpropionsäure. A. Einhorn und J. S. Lumsden[8]).

Sprengung des Naphtalinrings im Tetrahydronaphtylpiperidin durch Oxydation zu Adipinsäure. J. Abel[9]).

Sprengung des o-Oxyfluorenons. C. Gräbe und P. Schestakow[10]).

Anthrachinonderivate aus Benzol und Phtalyltetrachlorür. A. Haller und A. Guyot[11]).

Alizarin aus Hemipinsäure. K. Lagodzinski[12]).

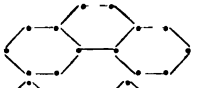
Chinizarin aus Dimethylhydrochinon und Phtalsäureanhydrid. Hystazarin analog aus Veratrol. Derselbe[13]).

---

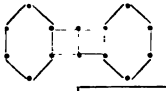
[1]) Ber. 28, 1351. — [2]) Daselbst, S. 1598. — [3]) Daselbst, S. 1388. — [4]) Ann. Chem. 286, 275. — [5]) Ber. 28, 1829. — [6]) Ann. Chem. 288, 76. — [7]) Ber. 28, 1641. — [8]) Ann. Chem. 286, 271 ff. — [9]) Ber. 28, 3110. — [10]) Ann. Chem 284, 315. — [11]) Compt. rend. 121, 104. — [12]) Ber. 28, 1427. — [13]) Daselbst, S. 116.

Digitized by Google

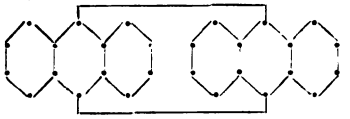
Terephtaloyl-o-benzoësäure aus p-Toluyl-o-benzoësäure. Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning[1]).



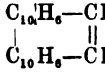
Sprengung des Phenanthrenchinons. C. Graebe u. P. Schestakow[2]).



Anthracen aus Benzol, Trichloressigsäureäthylester und Aluminiumchlorid. M. Delacre[3]).



Dianthracen. Aus Anthracen im Licht. W. R. Orndorff und F. H. Cameron[4]).



Sprengung des Ringes und Constitution des Picens. E. Bamberger und F. D. Chattaway[5]).

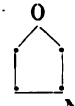
D. Organische heterocyklische Systeme.

1. Ringglieder: C, O.

Ueber die Berechtigung, diesen Ring in der Glucose und den Glucosiden anzunehmen. L. Marchlewski[6]). Vgl. E. Fischer[7]).

o-Nitrophenylglycidsäure aus Nitrophenyl-β-milchsäureketon. A. Einhorn und A. Gernsheim[8]).

Discussion der Polymerisation der Brenztraubensäure. E. Mulder[9]).



Dicumylphenylfurfuran aus Phenacyldesoxycuminoin und Schwefelsäure. A. Smith[10]).

Nachweis der Lactonformel für die aus Brommethylacetessigester entstehende Tetrinsäure. L. Wolff[11]).

Spaltung durch salpetrige Säure[12]).

Tetrinsäure aus γ-Brommethylacetessigester. P. C. Freer[13]).

Lacton der Tetramethylenoxybuttersäure. S. Reformatsky[14]).

Lacton der Trimethyldioxyglutarsäure. N. Zelinsky und L. Tschugaew[15]).

γ-Lacton der Aethylisobernsteinsäure. R. Marburg[16]).

---

[1]) Ber. 28, Ref., S. 579. — [2]) Ann. Chem. 284, 307. — [3]) Compt. rend. 120, 155. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 679. — [5]) Ann. Chem. 284. 25—80. — [6]) Ber. 28, 1622. — [7]) Daselbst, S. 3028. — [8]) Ann. Chem. 284. 137; vgl. auch S. 147. — [9]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 303. — [10]) Ann. Chem. 289, 323. — [11]) Daselbst 288, 4. — [12]) Daselbst, S. 30. — [13]) Amer. Chem. J. 17, 791. — [14]) Ber. 28, 2845. — [15]) Daselbst, S. 2941. — [16]) Daselbst, S. 9.

Digitized by Google

Dioxalbernsteinsäurelactonester. Aus der Mononatriumverbindung. Diese entsteht unter Ringschliefsung aus Dinatriumdioxalbernsteinsäureester. W. Wislicenus und A. Böckler [1]).

Isopropylglutolactonsäure aus Dimethyllävulinsäure und Cyanwasserstoff etc. R. Fittig und A. Wolff [2]).

Discussion der Lactonformel des Isooxalyldibenzylketons. L. Claisen und Th. Ewan [3]).

γ-Diphenyl-β-bromparaconsäure aus Diphenylitaconsäure und Brom. H. Stobbe [4]).

$\alpha\gamma$-Diphenylbutyrolacton aus α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure mit Natriumamalgam; $\alpha\gamma$-Diphenylcrotolacton aus dieser Säure mit Essigsäureanhydrid. R. Anschütz und W. F. Montfort [5]).

Diphenylcrotolacton aus Desylenmalonsäure und Jodwasserstoff. F. R. Japp und W. B. Davidson [6]).

Trimethylbernsteinsäureanhydrid. W. A. Bosse und W. H. Perkin jun. [7]).

Acetoxymaleïnsäureanhydrid aus Acetylendicarbonsäure und Essigsäureanhydrid. A. Michael und J. E. Bucher [8]).

Sprengung des Furfurankernes der Furfurallävulinsäure. E. Hofacker und E. A. Kellner [9]).

Sprengung des Phenylbutyrolactons durch Reduction. J. Shields [10]).

Formale der mehrwerthigen Alkohole aus Formaldehyd und Mannit, Sorbit, Adonit, Erythrit, Glycerin. M. Schulz und B. Tollens [11]).

Pentaglycolformel. M. Apel und B. Tollens [12]).

Aethylenmethylat aus Glycol und Trioxymethylen. L. Henry [13]).

Methylenmonolactat, aus Trioxymethylen und Milchsäure. Derselbe [14]).

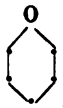
Einwirkung von Chloral auf Oxysäuren. L. Edeleanu und Al. Zaharia [15]).

Ob das Glycerinaceton diesem System angehört, ist nicht ganz sicher. E. Fischer [16]).

---

[1]) Ann. Chem. 285, 21. — [2]) Daselbst 288, 179. — [3]) Daselbst 284, 294. — [4]) Ber. 28, 3192. — [5]) Daselbst, S. 63; Ann. Chem. 284, 4, 5. — [6]) Chem. Soc. J. 67, 132. — [7]) Daselbst, S. 428. — [8]) Ber. 28, 2511. — [9]) Daselbst, S. 919. — [10]) Ann. Chem. 288, 203. — [11]) Daselbst 289, 20—35. — [12]) Daselbst, S. 45. — [13]) Compt. rend. 120, 108. — [14]) Daselbst, S. 333 und Belg. Acad. Bull. 29, 219. — [15]) Bull. soc. rom. 4, No. 1 u. 2. — [16]) Ber. 28, 1170.

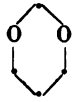
Digitized by Google



Anhydrid des Acetobutylalkohols. A. Lipp [1]).

Dimethyldiacetylpyron aus Dithioacetylaceton und Phosgen. V. Vaillant [2]).

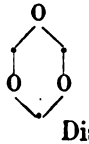
Cis-Dimethylglutarsäureanhydrid. W. A. Bone und W. H. Perkin jun. [3]).



Discussion dieses Schemas für das eine der Glycerinmonoformale. M. Schulz und B. Tollens [4]).

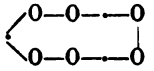
Bismethylbenzoylcarbinol. E. Fischer [5]).

Glycerinaceton (s. o.). Derselbe [6]).

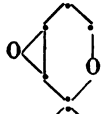


Einfluſs des Molekulargewichts auf die Polymerisationsfähigkeit der Fettaldehyde. L. Henry [7]).

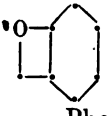
Discussion der Polymerisation der Brenztraubensäure. E. Mulder [8]).



Tricykloacetonsuperoxyd aus Aceton und Wasserstoffsuperoxyd. R. Wolffenstein [9]).



Arabinochloral und Xylochloral (s. oben, Abschnitt „Optische Isomerie“). M. Hanriot [10]).



Erörterung dieses Systems für das Cumaron. M. Dennstedt und C. Ahrens [11]). Vergl. W. Marckwald [12]); G. Kompa [13]).

Phenylcyklophenylenmethylenoxyd aus o-Phenobenzylamin. P. Cohn [14]).

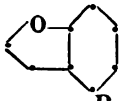
Anhydrid der Cyklopentendicarbonsäure. R. Willstätter [15]).

Dilacton der Trimethyldioxyglutarsäure. N. Zelinsky und L. Tschugaew [16]).

---

[1]) Ann. Chem. 289, 187. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 1094. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 429. — [4]) Ann. Chem. 289, 33. — [5]) Ber. 28, 1161. — [6]) Daselbst, S. 1170. — [7]) Compt. rend. 120, 837. — [8]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 303. — [9]) Ber. 28, 2667. — [10]) Compt. rend. 120, 153. — [11]) Ber. 28, 1334. — [12]) Daselbst, S. 1501. — [13]) Daselbst, S. 1643. — [14]) Monatsh. Chem. 16, 277. — [15]) Ber. 28, 662. — [16]) Daselbst, S. 2942.

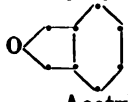
Digitized by Google



Oxydiphenylessigsäurelacton aus Mandelsäure und Phenol (analog p-Kresol). A. Bistrzycki und J. Flatau[1]).

α-Benzoylcumaron aus Bromacetophenon und dem Kaliumsalz des Salicylaldehyds. E. Rap[2]).

Dimethoxyoxycumarin-β-carbonsäureäthylester aus Dioxymethylhydrochinon und Oxalessigester. P. Biginelli[3]).

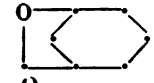


Phenolphtaleïnderivate. A. Haller und A. Guyot[4]).

Acetylphtalylhydroxylamin aus dem Natriumsalz der Phtalhydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid. G. Errera[5]).

Isophenolphtaleïn. B. Palewski[6]).

Sprengung dieses Systems im Narcotinmethyljodid. M. Freund und H. Michaelis[7]).

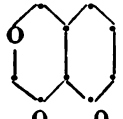


Discussion dieser Combination für Pinol.
O. Wallach[8]).

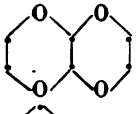
Annahme dieses Systems im Maclurin und Phloretin.
G. Ciamician und P. Silber[9]).

Discussion dieses Systems für das Chrysin, Fisetin und Quercetin. St. v. Kostanecki und J. Tambor[10]).

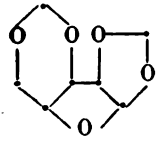
Methyldihydrocumaran aus Methyldihydrocumarketon.
C. D. Harries und G. J. Busse[11]).



Dihydroisocumarincarbonsäure aus Dihydro-β-naphtol durch Oxydation, sowie Sprengung dieses Ringes.
E. Bamberger und W. Lodter[12]).



Aus Aethylenglycol und Glyoxal. L. Doncin[13]).

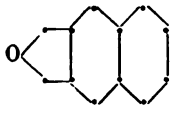


Discussion dieses Systems für das Arabinosediaceton.
E. Fischer[14]).

---

[1]) Ber. 28, 989. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 285. — [3]) Daselbst, S. 367. — [4]) Compt rend. 120, 297; 121, 193. — [5]) Gazz. chim. ital. 25, II, 23. — [6]) Ber. 28, 108. — [7]) Ann. Chem. 286, 248. — [8]) Ber. 28, 2709. — [9]) Daselbst, S. 1393—1398. — [10]) Daselbst, S. 2302—2309. — [11]) Daselbst, S. 502. — [12]) Ann. Chem. 288, 109, 137. — [13]) Monatsh. Chem. 16, 12. — [14]) Ber. 28, 1150.

Digitized by Google

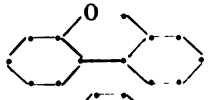


Tetrahydronaphtylenoxyd aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrinacetat und alkoholischem Kali. Spaltungen des Oxydes. E. Bamberger und W. Lodter[1]).

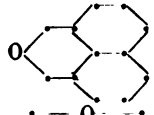
Spaltungen des $\alpha\alpha$-Diketotetrahydronaphtylenoxyds. Th. Zincke und P. Wiegand[2]).

Gentisinmonomethyläther aus Hydrochinonmethyläthercarbonsäure und Phloroglucin. St. v. Kostanecki und J. Tambor[3]).

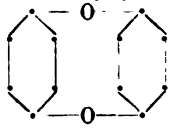
Isoeuxanthon aus β-Resorcylsäure. A. G. Perkin[4]).



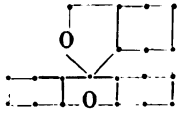
Bisphenylmethylolid aus Oxyfluorenon, aus Salicylsäure, aus Anthranilsäure. C. Gräbe und P. Schestakow[5]).



Anhydrid der 1,8-Naphtalindicarbonsäure. Aus der Säure bei 180°. G. F. Jaubert[6]).



Discussion dieses Schemas für das Chinhydron. C. L. Jackson und H. S. Grindley[7]); C. L. Jackson und G. Oenslager[8]).



Constitution des Fluoresceïns und seiner Derivate. O. Fischer u. E. Hepp[9]); C. Gräbe[10]); G. Heller[11]); R. Meyer[12]); R. Nietzki und P. Schröter[13]).

Hydrochinonphtaleïn. R. und H. Meyer[14]).

2. Ringglieder: C, S.

Sulfobernsteinsäureester aus Schwefel und Fumaräthylester. A. Michael[15]).

Thiophentetracarbonsäuremethylester aus Acetylendicarbonester und Schwefel. Derselbe[16]).

p-Tetramethoxythionessal aus Dimethoxystilben und Schwefel. Analoge aus Zimmtsäure. E. Baumann und E. Fromm[17]).

---

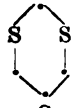
[1]) Ann. Chem. 288, 83, 92. — [2]) Daselbst, S. 58. — [3]) Monatsh. Chem. 16, 922. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 996. — [5]) Ann. Chem. 284, 316. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, I, 245. — [7]) Amer. Chem. J. 17, 587. — [8]) Ber. 28, 1615. — [9]) Daselbst, S. 396. — [10]) Daselbst, S. 30. — [11]) Daselbst, S. 312. — [12]) Daselbst, S. 428. — [13]) Daselbst, S. 44. — [14]) Daselbst, S. 2959. — [15]) Daselbst, S. 1634. — [16]) Daselbst, S. 1636. — [17]) Daselbst, S. 890, 895.

Digitized by Google

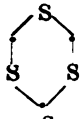
Diphenylthiophen durch Erhitzen von Anhydrotriacetonphenondisulfid [1]).

Spaltung des Jodthiophens durch Piperidin. A. Töhl [2]).

Dimethylimidodimethylentrisulfid durch Umlagerung von sym. Dimethylthiocarbamindisulfid. M. Freund und E. Asbrand [3]).

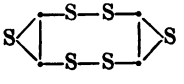


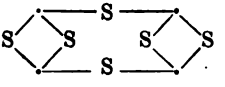
Anhydrotriacetophenondisulfid aus Acetophenon und Schwefelwasserstoff. E. Baumann und E. Fromm [4]).



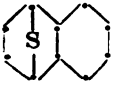
Trithioacetophenon aus Acetophenon und Schwefelwasserstoff. Dieselben [5]).

Trithioäthenyl. Molekulargewicht. P. Candiani [6]).



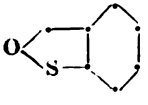


Discussion der Constitution des polymeren Trithioäthenyls. Derselbe [6]).

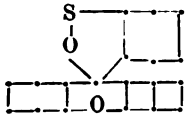


Aus α-Nitronaphtalin und Schwefel. A. Herzfelder [7]).

3. Ringglieder: C, O, S.



Discussion der Isomerie der o-Sulfobenzoësäurechloride. J. Remsen [8]).



Sulfonfluoresceïnderivat. W. Jones [9]).

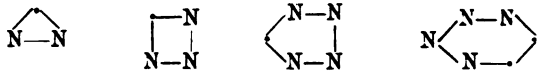
4. Ringglieder: C, N.

H. v. Pechmann und E. Wedekind machten vorläufige Mittheilung [10]) über die Erzeugung der Systeme:

---

[1]) Ber. 28, 906. — [2]) Daselbst, S. 2217. — [3]) Ann. Chem. 285, 179. — [4]) Ber. 28, 905. — [5]) Daselbst, S. 897. — [6]) Gazz. chim ital. 25, I, 83. — [7]) Chem. Soc. J. 67, 642. — [8]) Amer. Chem. J. 17, 309. — [9]) Daselbst, S. 564. — [10]) Ber. 28, 1690.

Digitized by Google



von denen nur die letzteren beiden zu erhalten sind.

(?) Aus Anilin und Dibromanetholdibromid. C. Hell und O. v. Günthert[1]).

Acetyl- und Benzoylamidozimmtsäurelactimid aus Phenyl-α-amidomilchsäure und den Säureanhydriden. E. Erlenmeyer jun. und E. Früstück[2]).

Diazomethan aus Dichlormethylamin, Hydroxylamin und Natriummethylat. E. Bamberger und E. Renauld[3]).

Diazomethan aus Nitrosourethan. Spaltungen durch Säuren, Phenole, aromatische Basen, Reductionsmittel u. a. H. v. Pechmann[4]).

Diphenylbishydrazimethylen aus Bisbenzoylphenylazimethylen und Hydrazinhydrat. Th. Curtius und A. Blumer[5]).

Diazopiperylaceton aus Piperylaminoaceton und salpetriger Säure. A. Angeli und E. Rimini[6]).

Diazomethandisulfosaures Kalium aus salpetriger Säure und Aminomethandisulfonat. — Sprengung des Ringes. H. v. Pechmann und Ph. Mauck[7]).

Quecksilberdiazoessigester. E. Buchner[8]).

Sprengung des Ringes durch ungesättigte Säureester. E. Buchner und A. Papendieck[9]).

Ringsprengungen des Diazomethans. H. v. Pechmann[10]).

Sprengung des Sulfohydrazimethylencarbonesters zu Glyoxylsäureester und Hydrazinsulfat. Derselbe[11]).

(?) Aus Benzoacetodinitril und Benzaldehyd. E. v. Meyer[12]).

Dibenzamidodianilidobernsteinsäureamidanhydrid aus Hippuroflavindianilid durch Alkalien. L. Rügheimer[13]).

[?] Aus Dipropionnitril und Diazobenzolchlorid. E. v. Meyer[14]).

Besprechung der Möglichkeit, dafs im Oxamid dieser Ring vorliegt. W. A. Tilden und M. O. Forster[15]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 205. — [2]) Ann. Chem. 284, 47. — [3]) Ber. 28, 1684. — [4]) Daselbst, S. 855. — [5]) J. pr. Chem. 52, 135. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, II, 212, 494. — [7]) Ber. 28, 2375. — [8]) Daselbst, S. 218. — [9]) Daselbst, S. 221. — [10]) Daselbst, S. 1624. — [11]) Daselbst, S. 1849. — [12]) J. pr. Chem. 51, 107. — [13]) Ann. Chem. 287, 79 ff. — [14]) J. pr. Chem. 52, 104. — [15]) Chem. Soc. J. 67, 493.

Digitized by Google

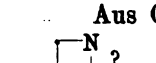
Aus Oxalhydrazid (?). G. Schäfer und N. Schwan[1]).

Dimolekulares Formmesididchlorid. A. Hantzsch und A. Lucas[2]).

Keturete aus Phenylmethyldithiobiuret und Aldehyden bezw. Ketonen. E. Fromm und E. Junius[3]).

Phenylpyrrol aus schleimsaurem Anilin. A. Pictet und P. Crépieux[4]).

Dimethylpyrrol aus Aethyl-β-amidocrotonsäure. N. J. Collie[5])



Succinimide. Der Einfluſs des Radicals X auf die Beständigkeit des Ringes wurde von A. Miolati und E. Longo weiter untersucht[6]): X = 11. Isopropyl; 12. m-Butyl; 13. Isobutyl; 14. Isoamyl; 15. o-Tolil; 16. m-Tolil. Die Geschwindigkeiten der Spaltung des Ringes sind die folgenden: 16. 1,098; 15. 0,8558; 11. 0,06781; 13. 0,03886; 12. 0,3723; 14. 0,03437 bezw. 0,03275.

s-Dimethyl- und Trimethylbernsteinsäureanile, -tolile und -β-naphtile. K. Auwers, A. Oswald, J. F. Thorpe[7]).

p-Oxyphenylsuccinimid aus p-Amidophenol und Bernsteinsäure. A. Piutti[8]).

Acetylsuccinylhydroxylamin aus Succinylhydroxamsäure und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. G. Errera[9]).

Azoxole aus Diphenyloxäthyl- und -alkyl-, -phenyl-, -tolylharnstoffen und -thioharnstoffen. H. G. Söderbaum[10]).

Discussion der Nicotinconstitution. Schliefsung des Fünfer-Ringes. A. Pinner[11]).

Constitution der Phenylpyrazole. L. Knorr[12]). — Discussion der inneren Bindungen im Pyrazol. R. v. Rothenburg[13]). — Discussion über die Antipyrinsynthese. F. Stolz[14]). (Ebenderselbe: Neue Reactionen.)

Pyrazolon aus Aldoximessigsäure und Hydrazinhydrat. R. v. Rothenburg[15]).

Pyrazolidon aus Hydrazinhydrat und Akrylsäure[16]); aus Malonhydrazidsäure[17]).

---

[1]) J. pr. Chem. 51, 195. — [2]) Ber. 28, 750. — [3]) Daselbst, S. 1103 ff. — [4]) Daselbst, S. 1904. — [5]) Chem. Soc. J. 67, 217. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, I, 351—358. — [7]) Ann. Chem. 285, 230 ff. — [8]) Gazz. chim. ital. 25, II, 511. — [9]) Daselbst, S. 29. — [10]) Ber. 28, 1897. — [11]) Ber. 28, 456. — [12]) Daselbst, S. 719. — [13]) J. pr. Chem. 52, 54. — [14]) Ber. 28, 623—629. — [15]) J. pr. Chem. 51, 44. — [16]) Daselbst, S. 72. — [17]) Daselbst, S. 76.

Digitized by Google

Methylpyrazol aus Acetessigaldehydnatrium (Oxymethylenaceton-Natrium) und Hydrazinhydrat [1]).

Methylpyrazolin aus Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat [2]).

Methylpyrazolon aus Hydrazinhydrat und Dehydracetsäure, Tetrolsäure, β-Isonitrosobuttersäure bezw. deren Ester, Methyloxazolon [3]).

Dimethylpyrazol aus Acetylaceton und Hydrazinhydrat [4]).

Trimethylpyrazol aus Methylacetylaceton [5]).

Methylallylpyrazolon aus Allylacetessigester [6]).

Trimethylpyrazolon aus Dimethylacetessigester [7]).

Diamidopyrazol aus Malonitril [8]).

Maleïnsaures Trimethylpyrazolin aus maleïnsaurem Hydrazin und Aceton. H. A. Försterling [9]).

Pyrazoloncarbonsäure aus Acetylendicarbonsäure.
R. v. Rothenburg [10]).

Pyrazoloncarbonsäureester aus Oxalessigester [11]).

Pyrazoloncarbonsäureäthylester aus Hydrazodimethylendimalonsäureester und Ammoniak. S. Ruhemann und K. J. P. Orton [12]).

Pyrazole aus Phenylhydrazin mit Aethoxymethylen- und Oxymethylenabkömmlingen des Acetessig-, Malonesters, Acetylacetons und ähnliche Verbindungen. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning [13]).

Pyrazolone aus Tetrolsäure und Phenylhydrazin. W. Krauth [14]).

Phenylpyrazolin aus Hydrazinhydrat und Phenylpropiolsäure, Dehydrobenzoylessigsäure und deren Ester. R. v. Rothenburg [15]).

Pyrazolinderivat aus Diazoessigester und Benzalacetessigester.
E. Buchner und A. Papendieck [16]).

Phenylpyrazol aus Benzaldehyd und Hydrazinhydrat, aus Zimmtaldehyd, R. v. Rothenburg [17]); aus Benzoylaldehyd, aus Isopropylbenzylketon. L. Knorr [18]).

Phenylpyrazolon aus Benzoylessigester [19]).

Phenyldiamidopyrazol aus Malonitril und Phenylhydrazin [20]).

Phenylpyrazolonderivat aus Aethoxymethylenmalonester.
L. Claisen und E. Haase [21]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 49. — [2]) Daselbst, S. 52. — [3]) Daselbst, S. 59. — [4]) Daselbst, S. 50. — [5]) Daselbst, S. 51. — [6]) Daselbst, S. 60. — [7]) Daselbst, S. 43. — [8]) Daselbst, S. 45. — [9]) Daselbst 51, 394. — [10]) Daselbst, S. 47. — [11]) Daselbst, S. 51. — [12]) Chem. Soc. J. 67, 1012. — [13]) Ber. 28, 365. — [14]) Daselbst, Ref. S. 77. — [15]) J. pr. Chem. 51, 61. — [16]) Ber. 28, 221. — [17]) J. pr. Chem. 52, 51, 53. — [18]) Ber. 28, 698 ff. — [19]) J. pr. Chem. 52, 23. — [20]) Daselbst, S. 46. — [21]) Ber. 28, 35.

Digitized by Google

Phenylpyridazolonderivat aus α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure. R. Anschütz und W. Montfort[1]).

Dioxobernsteinsäureäthylesterosazone. R. Anschütz und H. Pauly[2]).

Methylphenylpyrazol aus Phenylmethylisoxazol. C. Goldschmidt[3]).

Tolylphenylamidopyrazol (?) aus p-Toluacetodinitril und Phenylhydrazin. E. v. Meyer[4]).

Dihydroglyoxaline aus Diacidyläthylendiaminen. F. Feist und H. Arnstein[5]).

Aus Diphenyläthylendiamin und Oxaläther[6]).

Dihydroglyoxalinderivat aus Anilinchlorhydrat und Allylacetamid. G. C. Clayton[7]).

Dihydroglyoxalinderivat [?] aus Dimethylamidoacetoxim. R. Störmer und O. Dzimski[8]).

Methylglyoxalidin aus Aethylendiaminochlorhydrat und Natriumacetat. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[9]).

Aethyl(propyl)glyoxalidin aus Aethylendiaminchlorhydrat und Natriumpropionat(butyrat). E. Klingenstein[10]).

Analoges aus Propylendiamin und Natriumacetat. G. Baumann[11]).

α β-Diphenylglyoxalin-μ-sulfhydrat aus Benzoin und Rhodanammonium. R. Anschütz[12]).

Tolanmonureïn = Diphenylacetylenureïn aus Benzoïn und Harnstoff, Monomethyl-, -äthyl-, β-Naphtylharnstoff. Analog reagirt Anisoïn mit Harnstoff, Benzoïn mit Aethylthioharnstoff, Allylthio-, Phenylthio-, Naphtylthioharnstoff[13]).

Imidazolderivate aus fetten Amidoketonen und Rhodanwasserstoff bezw. Cyansäure. H. Künne[14]).

Imidazolone (Ureïde von α-Ketonalkoholen), Spaltungen. H. Rupe[15]).

Aethylmilchsäureharnstoff aus Aethylamidopropionsäure und Harnstoff. E. Duvillier[16]).

Aethylenphenylharnstoff aus β-Chloräthylphenylharnstoff. S. Gabriel und R. Stelzner[17]).

---

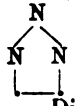
[1]) Ber. 28, 63. — [2]) Daselbst, S. 65. — [3]) Daselbst, S. 2952. — [4]) J. pr. Chem. 52, 111. — [5]) Ber. 28, 3170. — [6]) Daselbst, S. 3179. — [7]) Daselbst, S. 1665. — [8]) Daselbst, S. 2225. — [9]) Daselbst, Ref. S. 199. — [10]) Daselbst, S. 1173. — [11]) Daselbst, S. 1177. — [12]) Ann. Chem. 284, 12. — [13]) Daselbst, S. 22 ff. — [14]) Ber. 28, 2036—2044. — [15]) Daselbst, S. 251—261. — [16]) Bull. soc. chim. [3] 13, 487. — [17]) Ber. 28, 2938.

Digitized by Google

Benzalacetylkreatinin aus Kreatin mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid. E. Erlenmeyer jun.[1]).

Lophinderivate aus Benzil und Benzylamin. F. R. Japp und W. B. Davidson[2]).

Spaltung des Lysidins durch Benzoylirung. A. Ladenburg[3]).



Phenylazomethylosotriazol aus Acetylamidrazonnitrit. C. Jagerspacher[4]).

Difuryltriazol aus Difurylhydrazin und Eisessig. A. Pinner[5]).

Imidothiourazol- und Dithiourazolderivate aus Sulfoharnstoffen des Hydrazins. M. Freund u. H. Imgart[6]).

Diphenyloxytriazol aus Benzaldehydphenylsemicarbazon mit Eisenchlorid. G. Young[7]).

Discussion der Constitution des Phenylsulfotetrazolins. M. Freund und H. Hempel[8]).

Tetrazoliumbasen durch Oxydation von Formazylverbindungen. H. v. Pechmann und E. Wedekind[9]).

Furyltetrazotsäure aus Hydrazin und Furfurimidoäther. A. Pinner[10]).

Spaltung des Amidotetrazols durch Salzsäure, ferner Spaltung des Tetrazylhydrazins, Tetrazols. J. Thiele und H. Ingle[11]).

β-Propylpiperidin aus Propylchloramylamin. J. D. Granger[12]).

Vierfach hydrirte Pyridinderivate aus δ-Amidoketonen, Sprengung. A. Lipp[13]).

Glutarimid aus der Säure mit Acetonitril oder Glutarsäurenitril. Aus letzterem mit Essigsäure. R. Seldner[14]).

Anil, p-Toluil, Naphtile der mal. Dimethylglutarsäure. K. Auwers, A. Oswald, J. F. Thorpe[15]).

Imid derselben Säure. K. Auwers und J. F. Thorpe[16]).

---

[1]) Ann. Chem. 284, 51. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 32. — [3]) Ber. 28, 3068. — [4]) Daselbst, S. 1285. — [5]) Daselbst, S. 469. — [6]) Daselbst, S. 946—957. — [7]) Chem. Soc. J. 67, 1063. — [8]) Ber. 28, 74. — [9]) Daselbst, S. 1688. — [10]) Daselbst, S. 467. — [11]) Ann. Chem. 287, 235, 240, 245. — [12]) Ber. 28, 1204. — [13]) Ann. Chem. 289, 176, 205, 222. — [14]) Amer. Chem. J. 17, 532. — [15]) Ann. Chem. 285, 236 ff. — [16]) Daselbst, S. 339.

Digitized by Google

Pyridinderivate aus α-Pyron (Cumalin) und Aethylamin bezw. Anilin. M. Guthzeit, E. Hausmann, G. Band[1]).

Pyridinderivate aus aliphatischen Oximen. M. Scholtz[2]).

Pyridinderivate aus Aethoxy- bezw. Oxymethylenverbindungen des Acetessig-, Malonesters, Acetylacetons u. a. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[3]).

Lutidin- und Pikolin(?)derivate aus Aethyl-β-amidocrotonsäure. N. J. Collie[4]).

Oxypyridinderivate aus Dehydracetsäure. A. P. Sedzwick und N. J. Collie[5]).

Bromnicotin aus Bibromnicotin und Alkali. V. Oliveri[6]).

Dioxydinicotinsäureester aus Dicarboxyglutaconsäureester und Formamid. S. Ruhemann und A. P. Sedzwick[7]).

Sprengung des Copellidinringes durch Wasserstoffsuperoxyd. L. Levy[8]).

Sprengung des Coniins zu Butyrylbuttersäure. R. Wolffenstein[9]).

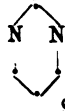
Aufspaltung der Tropinsäure bis zur Adipinsäure. R. Willstätter[10]).

Maleïnhydrazid aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazinhydrat. H. A. Försterling[11]).

Aus Benzoïnhydrazin beim Kochen in alkoholischer Lösung. Th. Curtius und A. Blumer[12]).

Pyridazoloncarbonsäureäthylester aus Hydrazinhydrat. R. v. Rothenburg[13]).

Pyridazinderivate aus Hydrazin und Phenylhydrazin mit 1,4-Diketonen: Desylacetophenon, Phenacyldesoxycuminoin, Phenacyldesoxypiperonoin. A. Smith[14]).



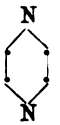
Oxypyrimidine aus Amidinen und α-Ketonsäureestern. A. Pinner[15]).

Spaltung von Malonylharnstoffderivaten. R. Andreasch[16]).

---

[1]) Ann. Chem. 285, 35—153. — [2]) Ber. 28, 1726. — [3]) Daselbst, Ref. S. 82, 491. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 217. — [5]) Daselbst, S. 399. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, I, 75. — [7]) Ber. 28, 825. — [8]) Daselbst, S. 2273. — [9]) Daselbst, S. 1465. — [10]) Daselbst, S. 3271—3292. — [11]) J. pr. Chem. 51, 389. — [12]) Daselbst 52, 127. — [13]) Daselbst 51, 144. — [14]) Ann. Chem. 289, 310—337. — [15]) Ber. 28, 473—488. — [16]) Monatsh. Chem. 16, 787.

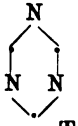
Digitized by Google



Triphenyldihydropyrazin aus Benzil und Phenyläthylendiamin. F. Feist und H. Arnstein[1]).

Paradihomopiperylpyrazin aus Piperylaminoaceton. A. Angeli und E. Rimini[2]).

Phenyldihydrooxytriazin aus Phenylhydrazinoessigester mit Formamid, Methylformamid, Formanilid. C. D. Harries[3]).



Polymerisation der Aldehydimine: R–CH=NX. L. Henry[4]).

Trimethylenmethylamin aus Methylamin und Formaldehyd. P. Duden und M. Scharff[5]).

Methyldioxytriazin (Acetoguanamid) aus Harnstoff und Acetylurethan. A. Ostrogovich[6]).

Methenylcarbohydrazid aus Carbohydrazid und Orthoameisensäureester. Th. Curtius und K. Heidenreich[7]).

Diammoniumsalz des Bishydrazicarbonyls aus Hydrazicarbonsäureester und Hydrazinhydrat[8]).

Difurylhydrazin aus Furfurimidoäther und Hydrazin, sowie Derivate. A. Pinner[9]).

Aus Benzoïnhydrazin beim Erhitzen. Th. Curtius und A. Blumer[10]).

Aus Oxalhydrazid (?). G. Schäfer u. N. Schwan[11]).

Hydrazioxalyl aus Oxalhydrazid und salpetriger Säure. Th. Curtius[12]).

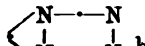
Glycolhydrazidanhydrid = Hydraziglycolid aus dem Glycolsäurehydrazid. Th. Curtius u. N. Schwan[13]).

Methyl-trimethyleno-Pyrazolon aus Hydrazinhydrat und Acetyltrimethylencarbonsäureester. R. v. Rothenburg[14]).

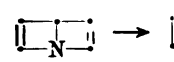
---

[1]) Ber. 28, 3173. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 212. — [3]) Ber. 28, 1227. — [4]) Compt. rend. 120, 837. — [5]) Ber. 28, 938. — [6]) Ann. Chem. 288, 319 und Gazz. chim. ital. 25, II, 444. — [7]) J. pr. Chem. 52, 475. — [8]) Daselbst, S. 481. — [9]) Ber. 28, 468—472. — [10]) J. pr. Chem. 52, 126. — [11]) Daselbst 51, 195. — [12]) Daselbst 52, 223. — [13]) Daselbst, 51, 369. — [14]) Daselbst, S. 60.

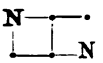
Digitized by Google



Benzalbishydrazicarbonyl aus Benzaldehyd und Bishydrazicarbonyl. Th. Curtius und K. Heidenreich[1]).

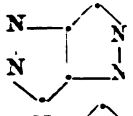


Discussion des Ueberganges des ersten Systems in das zweite. R. Schiff u. P. Prosio[2]).

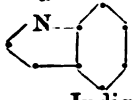


Begründung dieses Skelettes in dem Hippuroflavin. Einfache und doppelte Spaltung desselben. L. Rügheimer[3]).

Tetraphenylpyrazin aus Benzilmonoxim bei der Reduction. F. Feist und H. Arnstein[4]).



Pyrazolono-Pyrazolon. Aus Hydrazinhydrat und Isonitrosopyrazoloncarbonsäure. R. v. Rothenburg[5]).



Indol aus o-Diamidostilben. J. Thiele u. O. Dimroth[6]).

Indigo aus Benzyliden-o-Nitroacetophenon. C. Engler und K. Dorant[7]).

Indigo aus Methylanthranilsäure. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[8]).

Indigo aus Aethylendianthranilsäure. J. Fränkel[9]).

Indigo aus Aethylendianthranilsäure. J. Fränkel u. K. Spiro[10]).

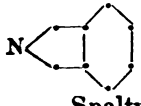
Indigblau aus Nitroacetophenon. C. Engler[11]).

Dimethylindol aus Isobutylphenylhydrazon. K. Brunner[12]).

m-Dichlor- und m-Dibromindigo aus den entsprechenden o-Nitrohalogencinnamylmethylketonen und Natronlauge. A. Baeyer und E. Wirth[13]).

Phenylindoxyl aus Benzoinoxim. E. Fischer und H. Hütz[14]).

Phenylindoxyl aus Benzilmonoxim. F. Feist und H. Arnstein[15]).



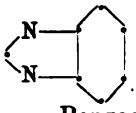
Narceïnimid aus Narceïnamid. M. Freund und H. Michaelis[16]).

Spaltung des Aethoxylphalmethylimids. P. Fritsch[17]).

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 485. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 65—90. — [3]) Ann. Chem. 287, 50. — [4]) Ber. 28, 3168. — [5]) J. pr. Chem. 51, 63. — [6]) Ber. 28, 1411. — [7]) Daselbst, S. 2499. — [8]) Daselbst, Ref., S. 495. — [9]) Daselbst, Ref., S. 892. — [10]) Ber. 28, 1685. — [11]) Daselbst, S. 309. — [12]) Monatsh. Chem. 16, 183, 849. — [13]) Ann. Chem. 284, 154. — [14]) Ber. 28, 585. — [15]) Daselbst, S. 3168. — [16]) Ann. Chem. 286, 249. — [17]) Daselbst, S. 24.

Digitized by Google



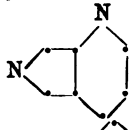
Acetamidin aus Amidodimethyl-p-toluidin und Essigsäureanhydrid. J. Pinnow [1]).

Benzoglyoxalin aus o-Phenylendiamin und Chloroform. G. Grassi-Cristaldi und G. Lambardi [2]).

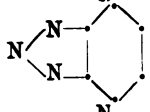
Formanilido-N-phenyl-methylphenylendiamin aus Amidodiphenylphenylendiamin und Ameisensäure. Analoge Reaction des Essigsäureanhydrids, des Salicylaldehyds, des Schwefelkohlenstoffs. O. Fischer und M. Gmelin [3]).

Benzenyl-o-phenylendiamin aus Phenylendiamin und Benzimidomethyl, analoges aus o-Toluylendiamin. H. L. Wheeler [4]).

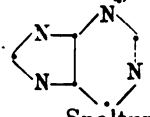
Dibenzolsulfonmethylendiamin aus dem Diamin und Methylenjodid. O. Hinsberg und A. Strupler [5]).



Chinolinsäureimid aus chinolinaminsaurem Ammonium. A. Philips [6]).

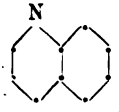


Phenylazimidobenzolderivat aus Nitroamidophenylendiamin und salpetriger Säure. R. Nietzki [7]).

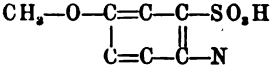


Spaltung der Harnsäure durch Schwefelammonium. E. Fischer und L. Ach [8]).

Spaltung der Harnsäure durch Rhodanammonium. H. Weidel und L. Niemilowicz [9]).



Erklärung, warum der Atomcomplex



nicht mehr zur Schliefsung eines Pyridinringes befähigt ist. W. Königs und F. Meimberg [10]).

γ-Phenylchinaldin aus Benzoylacetonanilid [11]).

γ-Phenyl-p-Methoxychinaldin aus Acetophenon, Paraldehyd, Anisidin und Nitrobenzol. W. Königs und G. Jäglé [12]).

Chinolinderivate aus Anthranilsäure und Aldehyden. St. v. Niementowski und B. Orzechowski [13]).

---

[1]) Ber. 28, 3043. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, I, 223—230. — [3]) Ann. Chem. 286, 176—182. — [4]) Amer. Chem. J. 17, 401. — [5]) Ann. Chem. 287, 224. — [6]) Daselbst 288, 257. — [7]) Ber. 28, 2971. — [8]) Ann. Chem. 288, 157. — [9]) Monatsh. Chem. 16, 722. — [10]) Ber. 28, 1046. — [11]) Daselbst, S. 1039. — [12]) Daselbst, S. 1046. — [13]) Daselbst, S. 2809.

Digitized by Google

Vergeblicher Versuch, Ringschliefsung zum Py-Diphenylchinolin zu erzielen. V. Kulisch [1]).

Chinaldin aus Anilin und Brenztraubensäure. L. Simon [2]).

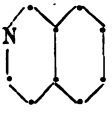
Dichinolyl aus o-Aminobenzaldehyd und Chinolylessigsäurealdehyd. A. Einhorn und P. Sherman [3]).

Chinaldinderivate aus den Aniliden der Methoxybenzoylacetone. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning [4]).

Phenylchinaldinsäure aus Benzoylacrylsäure, Anilin und Nitrobenzol. W. Königs und G. Jäglé [5]).

o-Oxychinaldin aus o-Toluidin und Brenztraubensäureester. V. Kulisch [6]).

Phenylcarbostyril aus Phenyl-o-nitrozimmtsäure.
M. Bakunin [7]).



E. Bamberger [8]) wies nach, dafs, während Isocumarincarbonsäure schon in der Kälte durch Ammoniak in Isocarbostyrilcarbonsäure übergeführt wird, ihr Dihydroproduct selbst beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150 bis 160° die entsprechende Umwandlung *nicht* erleidet.

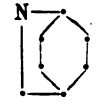
Isochinolin aus Benzylidenacetonoxim. C. Goldschmidt [9]).

Substituirte Isochinoline aus m-Oxy-, Methoxy-, Aethoxybenzal- und -acetalamin. P. Fritsch [10]).

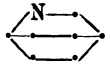
Isochinoline aus Benzylidenamidoacetal und aus Amidoacetal mit Acetophenon. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning [11]).

Sprengung dieses Systems im Narcotinmethyljodid.
M. Freund und H. Michaelis [12]).

Discussion dieses Systems für das Cinchonin.
W. v. Miller und Rhode [13]).



Das sog. Benzylenimid hat die Formel $C_{23}H_{28}N_4$, kann also nicht diesem Systeme entsprechen.
E. Thiele und A. Weil [14]).



Sprengung der mittleren Ringbindung im Dihydroxytropidin durch Chromsäure. R. Willstätter [15]).

---

[1]) Monatsh. Chem. **16**, 353. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 337. — [3]) Ann. Chem. **287**, 42. — [4]) Ber. **28**, Ref., S. 400. — [5]) Daselbst, S. 1049. — [6]) Monatsh. Chem. **16**, 355. — [7]) Gazz. chim. ital. **25**, I, 179. — [8]) Ann. Chem. **288**, 135. — [9]) Ber. **28**, 818. — [10]) Ann. Chem. **286**, 6 ff. — [11]) Ber. 28, Ref., S. 523. — [12]) Ann. Chem. **286**, 248. — [13]) Ber. **28**, 1059. — [14]) Daselbst, S. 1650. — [15]) Daselbst, S. 2277.

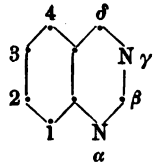
Digitized by Google

Phtalhydrazid aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat. H. A. Försterling[1]).

Phtalhydrazid aus Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat. R. Radenhausen[2]).

Phtalazin aus ω_2-Tetrabrom-o-xylol. S. Gabriel und F. Müller[3]).

Narceonsäurephenylhydrazonanhydrid aus den Componenten. M. Freund und H. Michaelis[4]).



Chinazolinverbindungen aus Anthranilsäure, m-Homoanthranilsäure und Säureamiden. St. v. Niementowski[5]).

Phen-β-alkylmiazine aus o-Aminobenzaldehyd und Fettsäureanhydriden. A. Bischler und M. Lang[6]). Vgl. St. Niementowski[7]).

p-Tolyl-β-Alkylmiazincarbonsäure aus Ammoniak und acidylirten Methylisatinsäuren. A. Bischler und H. P. Muntendam[8]).

Ketotetrahydrochinazolin aus o-Amidobenzylamin und Phosgen; Thiotetrahydrochinazolin und Analoge mittelst Schwefelkohlenstoff. M. Busch[9]).

Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin aus Schwefelkohlenstoff und o-Amidobenzyl-o-Chloranilin (F. Brunner)[10]), -m-Chloranilin (F. C. Francis)[11]), -p-Chloranilin (C. Volkening)[12]); Analoges aus o-Amidobenzyl-p-Bromanilin (F. Heinen)[13]), -p-Aethoxyanilin (P. Hartmann)[14]), -o-Methoxyanilin (F. Brunner und R. Birk)[15]).

Analoge Ringschlüsse mittelst Phosgen[16]).

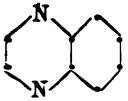
β-Naphtyltetrahydrochinazolin aus Formaldehyd und o-Amidobenzyl-β-Naphtylamin. F. Brand[17]).

Analoge Ringschlüsse der α- und β-Naphtylverbindung mit Schwefelkohlenstoff[18]).

---

[1]) J. pr. Chem. 51, 376. — [2]) Daselbst, 52, 447. — [3]) Ber. 28, 1830. — [4]) Ann. Chem. 286, 250. — [5]) J. pr. Chem. 51, 564—572. — [6]) Ber. 28, 279. — [7]) Daselbst, S. 443. — [8]) Daselbst, S. 723—738. — [9]) J. pr. Chem. 51, 126, 128, 131, 134, 274, 275. — [10]) Daselbst 52, 376. — [11]) Daselbst, S. 379. — [12]) Daselbst, S. 384. — [13]) Daselbst, S. 392. — [14]) Daselbst, S. 396. — [15]) Daselbst, S. 403. — [16]) Daselbst, S. 392, 398, 403. — [17]) Daselbst, S. 413. — [18]) Daselbst, S. 409, 413.

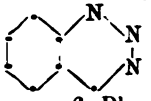
Digitized by Google



Amidodioxychinoxalin aus o-p-Dinitrooxanilsäure durch Reduction: A. Gallinek[1]).

Dibenzolsulfonäthylendiamin aus dem Diamin und Aethylenbromid. O. Hinsberg und A. Strupler[2]).

Analog mittelst Trimethylenbromid[3]).

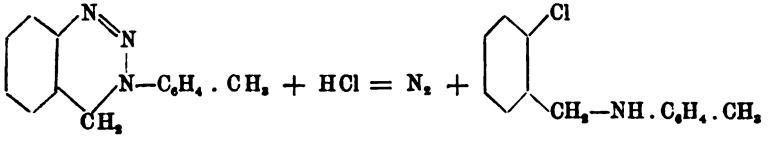


Benzyl-β-phendihydrotriazin aus o-Amidodibenzylaminchlorhydrat und analoge Ringschlüsse. M. Busch und S. Dormeir[4]).

β-Phen-m-chlorphenyldihydrotriazin aus Amidobenzylchloranilin und Amylnitrit. F. C. Francis[5]).

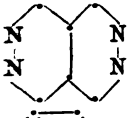
Analog das p-Bromderivat: F. Heinen[6]); das p-Methoxyderivat; das p-Aethoxyderivat: P. Hartmann[7]).

M. Busch und S. Dormeir[8]) beobachteten, dafs concentrirte Salzsäure das p-Tolyl-β-phendihydrotriazin *spaltet*:

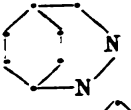


Analoges wurde beim β-Phenacetyldihydrotriazin nachgewiesen.

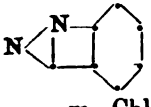
Cinchomeronazid aus Cinchomeronsäureamid und Kaliumhypobromit. S. Blumenfeld[9]).



Dihydrazid aus Acetylentetracarbonsäureester. A. Salomon und E. Pohl[10]).



Oxim und Hydrazin der Malachitgrünbase. H. Weil[11]).



o-Tolylindazol aus o-Nitrobenzyl-o-toluidin bei der Reduction. M. Busch und S. Dormeir[12]).

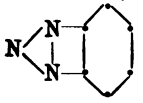
m-Chlorphenylindazol aus o-Amidobenzyl-m-chloranilin. F. C. Francis[13]).

---

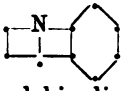
[1]) Ber. 28, Ref., S. 80. — [2]) Ann. Chem. 287, 225. — [3]) Daselbst, S. 227. — [4]) J. pr. Chem. 51, 260, 277, 280. — [5]) Daselbst 52, 379. — [6]) Daselbst, S. 393. — [7]) Daselbst, S. 399, 405. — [8]) Daselbst 51, 271. — [9]) Monatsh. Chem. 16, 710. — [10]) Ber. 28, 1722. — [11]) Daselbst, S. 211. — [12]) J. pr. Chem. 51, 273. — [13]) Daselbst 52, 378.

Digitized by Google

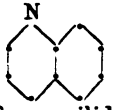
Nitroindazolderivat aus Aethyldiazoamidonitrotoluol. W. Mac Callum[1]).



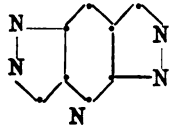
Pseudoazimid aus Thionylazoamidotoluol und Analoge. A. Michaelis und G. Erdmann[2]).



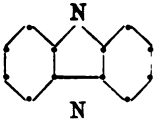
siehe auch oben



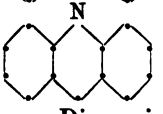
α-Phenylchinolin aus Acetophenon und Formanilid. A. Pictet u. H. Barbier[3]).



Hexahydrobenzodipyrazolon aus Hydrazinhydrat oder -acetat mit Succinylobernsteinsäureester. R. v. Rothenburg[4]).



Tetramethylcarbazol aus Tetrazodixylyl. M. Kerschbaum[5]).



Acridin aus o-Nitrodiphenylmethan. O. Fischer[6]).

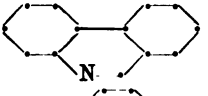
Discussion der Formeln einiger sogenannten Phenylacridinfarbstoffe. R. Möhlau und A. Neubert[7]).

Acridinfarbstoff aus m-Nitrophenol und p-Toluidin und seinen Aethern. Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[8]).

Aus Nitrotoluidinen und p-Toluidin[9]).

Aus alkylirten aromatischen Nitroaminen[10]).

Acridinfarbstoffe aus m-Toluylendiamin und Aldehyden. Gesellschaft für chemische Industrie[11]).



Phenanthridin aus o-Aminobiphenylcarbonsäurederivaten. A. Pictet und A. Hubert[12]).

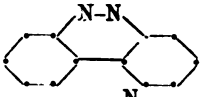
Imid der 1,8-Naphtalindicarbonsäure aus dem Anhydrid mit Ammoniak. G. F. Jaubert[13]).

Naphtalsäureimidderivate. Derselbe[14]).

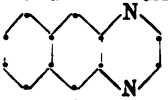
---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 250. — [2]) Ber. 28, 2201. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 13, 26. — [4]) J. pr. Chem. 51, 64. — [5]) Ber. 28, 2803. — [6]) Daselbst, S. 1335. — [7]) Ber. 28, 327. — [8]) Daselbst, Ref., S. 203, 493. — [9]) Daselbst, S. 494. — [10]) Daselbst, S. 512, 676. — [11]) Daselbst, S. 498. — [12]) Arch. phys. nat. [3] 32, 493. — [13]) Gazz. chim. ital. 25, I, 246. — [14]) Ber. 28, 360.

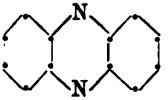
Digitized by Google



Sprengung der Benzolringe im Phenazon. E. Täuber[1]).



Phenyl-β-naphtopyrazin aus Naphtochinon und Phenyläthylendiamin. Analog Diphenylderivat. H. Feist und H. Arnstein[2]).



Versuche, dieses System aus Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin bezw. Monoäthyl-o-toluidin darzustellen. R. Möhlau und A. Neubert[3]).

Phenazin aus Nitroanilin oder -toluidin. A. Claus u. O. Jaeck[4]).

Diaminophenazin aus o-Phenylendiamin und Jodnaphtalinsäure. F. Kehrmann und B. Mascioni[5]).

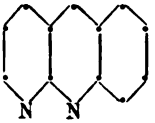
Azinfarbstoffe aus p-Nitrosoderivaten der secundären und tertiären aromatischen Amine mit Amidotolylphenylamin und seinen Homologen. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[6]).

Induline aus m-Dinitrobenzol, Anilinchlorhydrat und p-Phenylendiamin. Glenck u. Co.[7]).

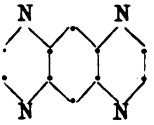
Bedeutung dieses Systems für die Gruppe der Indone und Induline. O. Fischer und E. Hepp[8]).

Beziehungen der Induline zu den Safraninen. O. Fischer, E. Hepp[9]) und F. Kehrmann[10]).

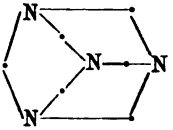
Discussion der Safraninconstitution und aufserdem Safraninderivate: G. F. Jaubert[11]), R. Nietzki[12]).



Chinochinolinderivate aus Anthranilsäure und Chlornicotinsäurederivaten. A. Reissert[13]).



Discussion dieser Combination für die Fluorindine. R. Nietzki[14]).

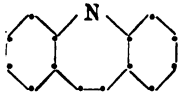


Nachweis, dafs das Hexamethylentetramin dieser symmetrischen Combination entspricht. *Sprengungen* des Systems: P. Duden und M. Scharff[15]).

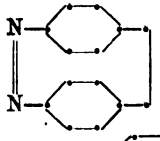
---

[1]) Ber. 28, 451. — [2]) Daselbst, S. 3174, 3180. — [3]) Daselbst, S. 325. — [4]) Daselbst, Ref., S. 255. — [5]) Daselbst, S. 349. — [6]) Daselbst, Ref., S. 819. — [7]) Daselbst, S. 515. — [8]) Ann. Chem. 286, 187, 247. — [9]) Ber. 28, 2283—2289. — [10]) Daselbst, S. 1709. — [11]) Daselbst, S. 270, 508, 1578; Compt. rend. 121, 947. — [12]) Ber. 28, 1354. — [13]) Daselbst, S. 119. — [14]) Ber. 28, 1358, 1710. — [15]) Ann. Chem. 288, 231, 251.

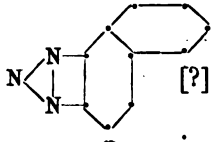
Digitized by Google



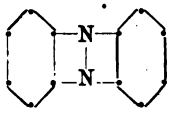
Erfolgloser Versuch, dieses System aus o-Diamidostilben zu erzeugen: J. Thiele und O. Dimroth [1]).



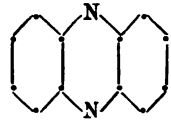
Azostilbendisulfosäure aus Dinitrostilbendisulfosäure. O. Fischer und E. Hepp [2]).



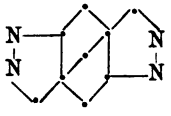
[?] Amidophenazinderivat aus Amidoindophenol durch Oxydation. R. Nietzki [3]).



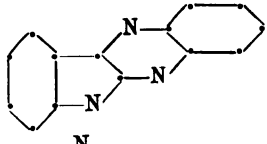
siehe auch oben



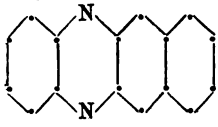
Ammoniumbase aus Benzolazo-β-naphtylphenylamin. Th. Zincke [4]).



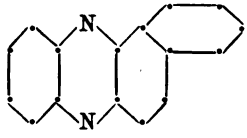
Hexahydrobenzo-Benzal-Dipyrazolon aus Benzaldehyd und Hexahydrodipyrazolon. R. v. Rothenburg [5]).



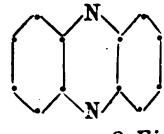
Isatohydrophenazin aus Isatin und o-Phenylendiamin. E. Schunck und L. Marchlewski [6]).



Fluorindinconstitution. R. Nietzki [7]).



vgl. auch oben



Bedeutung dieses Systems in der Indulingruppe: O. Fischer und E. Hepp [8]).

Beziehungen zu Safraninen: F. Kehrmann [9]).

---

[1]) Ber. 28, 1411. — [2]) Daselbst, S. 2281. — [3]) Daselbst, S. 2975. — [4]) Daselbst, S. 328.— [5]) J. pr. Chem. 51, 65. — [6]) Ber. 28, 2527. — [7]) Daselbst, S. 1357. — [8]) Ann. Chem. 286, 187—247. — [9]) Ber. 28, 1711.

Digitized by Google

Indulin aus p-Phenylendiamin und Amidobenzolazo-α-naphtylamin. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[1]).

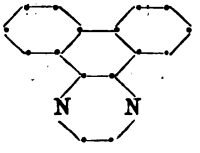
Indulin aus Methyl-m-toluylendiamin und α-Naphtylamin oder Naphtochinondichlorimid[2]); aus β-Oxynaphtochinonimid[3]); aus α-Naphtylamin, Oxynaphtochinonanil oder Oxynaphtochinonimid und monoalkylirten o-Nitraminen[4]): Badische Anilin- und Sodafabrik.

Symmetrisches Anilidomethylrosindulin aus Nitrosomethylnaphtylamin und Diphenyl-m-phenylendiamin: H. Apitsch[5]).

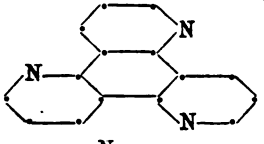
Eurhodine aus den mittelst Naphtylendiamin und Diazoverbindungen erzeugten Azokörpern: Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[6]).

Alkyleurhodine aus Amidoazoderivaten der Alkyltoluidine und Alkyl-Naphtylaminen: Badische Anilin- und Sodafabrik[7]).

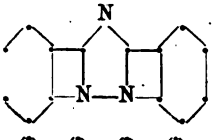
Eurhodol aus o-Phenylendiamin und Dichlor-β-Naphtochinon, Chloroxy-α-naphtochinon, Tetrachlornaphtazarin: Th. Zincke und M. Schmidt[8]); aus Diketotetrahydronaphtylenoxyd: Th. Zincke und P. Wiegand[9]).



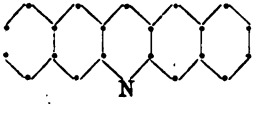
Phenylphenanthropyrazin aus Phenyläthylendiamin und Phenanthrenchinon. Analog Diphenylderivat. H. Feist und H. Arnstein[10]).



Phenotripyridin aus 1.3.5 Triaminobenzol und Glycerin.
A. Pictet und H. Barbier[11]).



Pyrodiazolderivat aus o-Nitrobenzonitril.
J. Pinnow und E. Müller[12]).

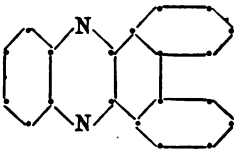


Dinaphtacridon aus Oxy- und Amidonaphthoësäure. R. Möhlau[13]).

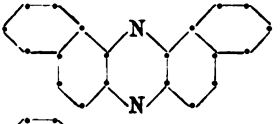
---

[1]) Ber. 28, Ref., S. 952. — [2]) Daselbst, Ref., S. 34. — [3]) Daselbst, Ref., S. 496. — [4]) Daselbst, Ref., S. 514. — [5]) Ann. Chem. 286, 161. — [6]) Ber. 28, Ref., S. 821. — [7]) Daselbst, Ref., S. 203, 513, 514. — [8]) Ann. Chem. 286, 53 ff. — [9]) Daselbst, S. 61. — [10]) Ber. 28, 3174, 3180. — [11]) Bull. soc. chim. [3] 13, 28. — [12]) Ber. 28, 156. — [13]) Daselbst, S. 3098.

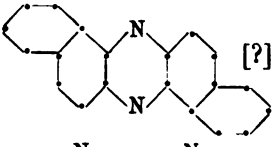
Digitized by Google



Phenantrophenazine aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiaminderivaten. Badische Anilin- u. Sodafabrik[1]).

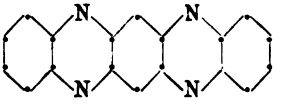


Naphtindon und Derivate: O. Fischer und E. Hepp[2]).

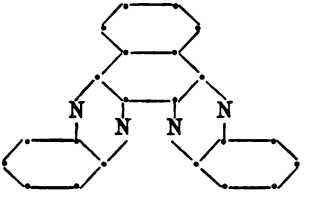


[?]

α-β Naphtazin aus β-Naphtylamin und Chlorkalk. A. Claus u. O. Jaeck[3]).

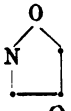


Fluorindene. Constitution und Bildung: O. Fischer und E. Hepp[4]); F. Kehrmann[5]).



Eurhodol aus o-Phenylendiamin und Diketotetrahydronaphtylenoxyd: Th. Zincke und P. Wiegand[6]).

5. Ringglieder: C, O, N.



Discussion dieses Systems für das Oxydationsproduct des Oximidomethylisooxazolons. M. Jovitschitsch[7]).

Oxazol aus Glyoxal und Hydroxylamin. A. Miolati[8]).

Oxazolonhydroxamsaures Ammonium aus Oxalessigäther, Hydroxylamin etc. A. Hantzsch und J. Urbahn[9]).

Oximidomethylisooxazolon aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin. M. Jovitschitsch[10]).

Ebenda Spaltung. Vgl. R. Schiff[11]).

Dimethyloxazol aus Chloraceton und Acetamid: A. Schuftan[12]).

---

[1]) Ber. 28, Ref., S. 497. — [2]) Ann. Chem. 286, 187—247. — [3]) Ber. 28, Ref., S. 255. — [4]) Daselbst, S. 293. — [5]) Daselbst, S. 1543. — [6]) Ann. Chem. 286, 61. — [7]) Ber. 28, 2093—2101. — [8]) Gazz. chim. ital. 25, II, 217. — [9]) Ber. 28, 760. — [10]) Daselbst, S. 2676. — [11]) Daselbst, S. 2732. — [12]) Daselbst, S. 3071.

Digitized by Google

Oxazolderivat aus Brombutylamin und Benzoylchlorid: S. Bookmann[1]).

Phenyloxazolin aus Vinylbenzamid. S. Gabriel u. R. Stelzner[2]).

Phenylenäthylen-ψ-harnstoff aus Chloräthylphenylharnstoff[3]); Isoxazolonderivat aus Benzalacetessigester und Hydroxylamin. E. Knövenagel und W. Renner[4]).

Diphenylen-μ-phenyloxazol aus Phenanthrenchinon und Benzylamin. F. R. Japp und W. B. Davidson[5]).

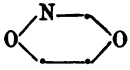
Furazane aus Glyoximen. L. Wolff[6]).

Dimethylfurazan aus Glyoxaldioxim. E. Rimini[7]).

Oxyfurazanderivate aus Oxazolonhydroxamsäure. A. Hantzsch und J. Urbahn[8]).

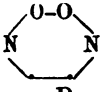
Benzenylhydrazoxime und Analoge aus Amidoximen und Brom. H. Krümmel[9]).

Ditolylbiazoxol. A. Pinner und N. Caro[10]).



[?] Anhydrid der Oximidopropioglycolsäure. L. Wolff[11]).

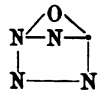
Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid. A. Werner und F. Bial[12]).



Bei der Oxydation von Acetessigester mit Salpetersäure. M. Jovitschitsch[13]).

Peroxiddiisonitrosobuttersäure aus diisonitrosobuttersaurem Silber. Derselbe[14]).

Dimesityldinitrosacyl aus Acetomesitylen und Salpetersäure. F. Baum[15]).

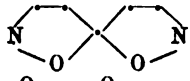


Tetrazoliumbetaïnderivat aus Diphenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure. H. v. Pechmann und E. Wedekind[16]).

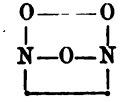
---

[1]) Ber. 28, 3116. — [2]) Daselbst, S. 2933. — [3]) Daselbst, S. 2938. — [4]) Daselbst, S. 2995. — [5]) Chem. Soc. J. 67, 46. — [6]) Ber. 28, 69. — [7]) Gazz. chim. ital. 25, II, 268. — [8]) Ber. 28, 757. — [9]) Daselbst, S. 2227—2233. — [10]) Chem. News 71, 18. — [11]) Ann. Chem. 288, 36. — [12]) Ber. 28, 1375. — [13]) Daselbst, S. 1213. — [14]) Daselbst, S. 2680. — [15]) Daselbst, S. 3211. — [16]) Daselbst, S. 1689.

Digitized by Google

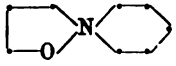


Begründung dieser Combination für das Diacetylacetondioximanhydrid. F. Feist und H. Belart[1]).

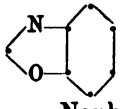


Discussion der Constitution dieses Ringes. A. Angeli und E. Rimini[2]).

α-Styrolnitrosit aus Styrol und salpetriger Säure. E. A. Sommer[3]).



Piperidooxyisobuttersäure aus Piperidoaceton und Blausäure. R. Störmer und O. Dzimski[4]).

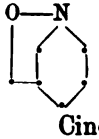


Benzenyl-o-amidophenol aus Amidophenol und Benzimidomethyläther. H. L. Wheeler[5]).

Naphtylindoxazen aus o-Bromphenylnaphtylketon und Hydroxylamin. B. J. Knoll und P. Cohn[6]).

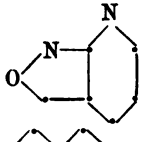
Amidobenzenyl-o-amido-p-kresole durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäurederivate. E. Lellmann und L. Ebel[7]).

Amidobenzamidthymol aus Benzoyldinitrothymol bei der Reduction. M. Soderi[8]).

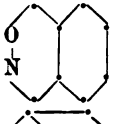


Nicotinsäurebetaïn aus dem Chlor- oder Jodäthyladditionsproduct des Nicotinsäureäthylesters. F. Pollak[9]).

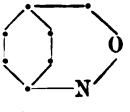
Cinchomeronsäureäthylbetaïn. Analog wie voriges. S. Blumenfeld[10]).



Discussion dieser Combination für die Glycocollnatur der α-Amidonicotinsäure. A. Philips[11]).



Narceonsäureoximanhydrid aus der Säure und Hydroxylamin. M. Freund und H. Michaelis[12]).

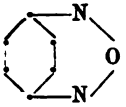


Discussion dieses Systems für die Triphenylmethanfarbbasen. H. Weil[13]).

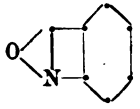
---

[1]) Ber. 28, 1821. — [2]) Gazz. chim. ital. 25, II, 189. — [3]) Ber. 28, 1328. — [4]) Daselbst, S. 2221. — [5]) Amer. Chem. J. 17, 399. — [6]) Ber. 28, 1873. — [7]) Daselbst, S. 1128. — [8]) Gazz. chim. ital. 25, II, 402. — [9]) Monatsh. Chem. 16, 51. — [10]) Daselbst, S. 698. — [11]) Ann. Chem. 288, 261. — [12]) Daselbst 286, 250. — [13]) Ber. 28, 207, 212.

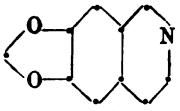
Digitized by Google



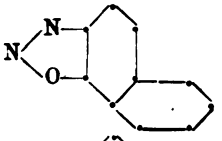
Discussion dieses Systems für Nitrosoanilin und seine am Stickstoff substituirten Derivate.
O. Fischer[1]).



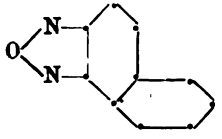
Dieses Skelett legen P. Friedländer und W. Schreiber[2]) dem Anthranil zu Grunde.



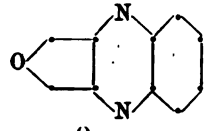
Methylendioxyisochinolin aus Piperonalacetalamin. P. Fritsch[3]).



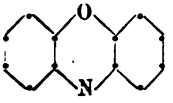
Bromnaphtalindiazoxid aus Dibrom-β-naphtylamin und salpetriger Säure.
R. Meldola und F. W. Steatfield[4]).



Benzylidenverbindung aus Salicylaldehyd und α-Nitroso-β-naphtylamin. O. Fischer und H. Apitsch[5]).

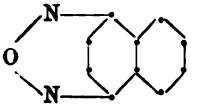


Sprengung des Chinoxalindicarbonsäureanhydrids durch Ammoniak. A. Philips[6]).

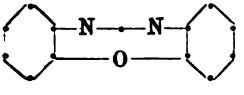


[?] Solidgrün = Gallanilgrün vgl. G. Schultz u. P. Julius: Tabellarische Uebersicht[7]).

Diphenoxazimderivate. R. Möhlau und K. Uhlmann[8]).
Triphendioxazim aus Amidophenol. O. Fischer u. E. Hepp[9]).
Orcirufamin aus Nitrosoanilin und Orcin. O. Fischer[10]).



α-Nitroso-α-methylnaphtylamin aus Methylnaphtylnitrosamin. O. Fischer u. H. Apitsch[11]).

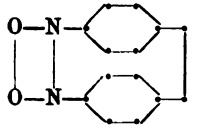


Aus o-Aminophenol und Diacetyl.
F. Kehrmann[12]).

---

[1]) Ann. Chem. 286, 145—186. — [2]) Ber. 28, 1382, 1384. — [3]) Ann. Chem. 286, 15. — [4]) Chem. Soc. J. 67, 907. — [5]) Ann. Chem. 286, 163. — [6]) Ber. 28, 1656. — [7]) 3. Aufl., S. 167. — [8]) Ann. Chem. 289, 110 ff. — [9]) Ber. 28, 296. — [10]) Ann. Chem. 286, 155. — [11]) Daselbst, S. 159. — [12]) Ber. 28, 343.

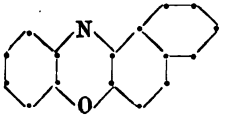
Digitized by Google



Dinitrosostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure. O. Fischer und E. Hepp[1]).

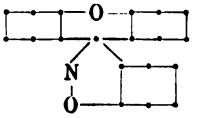
Oxazine aus Oxynaphtochinon. F. Kehrmann[2]).

Naphtophenoxazim. R. Möhlau und K. Uhlmann[3]).

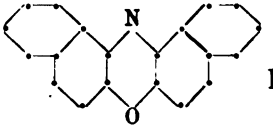


Oxazinfarbstoffe aus Nitrosoderivaten der alkylirten m-Oxyaniline und -o-toluidine mit α,β-Naphtohydrochinon und Amidonaphtolen. Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co.[4]).

Aus Amidoderivaten[5]).

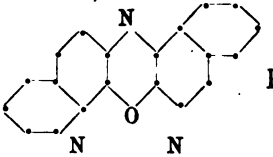


Imidohydrochinonphtaleïn. R. u. H. Meyer[6]).

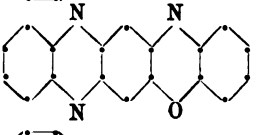


Dinaphtoxazime. R. Möhlau und K. Uhlmann[7]).

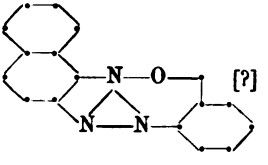
Dinaphto-Resorufin aus Oxynaphtochinonoxim. F. Kehrmann[8]).



Alizaringrün. Vergl. G. Schultz und P. Julius: Tabellarische Uebersicht[9]).



Triphenazinoxazin aus o-Phenylendiamin und Amidobenzolazoxindon. O. Fischer und E. Hepp[10]).



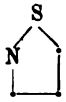
Betaïne aus Benzoësäureazonaphtylphenylaminen. J. W. Marshall[11]).

---

[1]) Ber. 28, 2281. — [2]) Daselbst, S. 353. — [3]) Ann. Chem. 289, 110 ff. — [4]) Ber. 28, Ref., S. 32. — [5]) Daselbst, S. 636. — [6]) Ber. 28, 2961. — [7]) Ann. Chem. 289, 110. — [8]) Ber. 28, 353. — [9]) 3. Aufl., S. 173. — [10]) Ber. 28, 299. — [11]) Daselbst, S. 338.

Digitized by Google

6. Ringglieder: C, S, N.



Mercaptothiazolin aus Vinylamin und Schwefelkohlenstoff. S. Gabriel und R. Stelzner[1]).

Analoges aus Vinylphenylthioharnstoff[2]).

Mercaptoäthylthiazolin aus β-Brombutylamin und Schwefelwasserstoff. S. Bookmann[3]).

α-Methyl-μ-amidothiazol-β-essigsäure aus Thioharnstoff und Bromlävulinsäure. M. Conrad und L. Schmidt[4]).

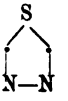
Analoges aus Dibromlävulinester[5]).

Thiohydantoincarbonsäureester aus Thioharnstoff und Brommalonester. M. Conrad und L. Schmidt[6]).

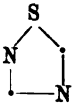
Thiohydantoinessigsäure aus Thioharnstoff und Maleïnsäure oder Fumarsäure; aus Thioäpfelsäure und Cyanamid. Analoges Product aus Diphenylthioharnstoff und Maleïnsäure.

R. Andreasch[7]).

Thiobiazolinderivate aus Phenylsulfocarbazinsäure und Aldehyden. M. Busch[8]).



Thiobiazolderivate aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff. Derselbe[9]).



Thiodimethylbiazsulfolidon aus Senföl und Brom. M. Freund und E. Asbrand[10]).

Methylderivat[11]), Aethylderivat: M. Freund und G. Bachrach[12]); Phenylderivat[13]).

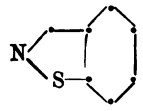
Thiuret aus Phenylmethyldithiobiuret. E. Fromm und E. Junius[14]).

Diäthylimidothiodisulfazolidin aus Aethylsenföl und Brom, aus Aethyldithiocarbaminsäure. M. Freund u. G. Bachrach[15]). Phenylderivat[16]).

---

[1]) Ber. 28, 2932. — [2]) Daselbst, S. 2936. — [3]) Daselbst, S. 3116. — [4]) Ann. Chem. 285, 206. — [5]) Daselbst, S. 210. — [6]) Daselbst, S. 204. — [7]) Monatsh. Chem. 16, 791, 793, 796. — [8]) Ber. 28, 2635—2648. — [9]) Daselbst, Ref., S. 672. — [10]) Ann. Chem. 285, 167. — [11]) Daselbst, S. 174. — [12]) Daselbst, S. 184. — [13]) Daselbst, S. 196. — [14]) Ber. 28, 1099. — [15]) Ann. Chem. 285, 189, 191. — [16]) Daselbst, S. 199.

Digitized by Google



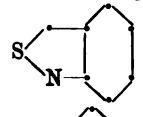
o-Sulfobenzoësäureanil aus dem Anilinsalze der Säure. Analog das Tolil.
J. Remsen und C. E. Coates jun.[1]).

o-Sulfobenzoësäureanil aus dem Säurechlorid und Anilin. J. Remsen und E. P. Kohler[2]).

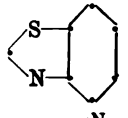
o-Benzoylbenzolsulfonsäurelactim aus dem Säurechlorid mit Ammoniak. J. Remsen und A. P. Saunders[3]).

p-Brombenzoësäuresulfinid aus p-Bromcyanbenzol-o-sulfamid mit Natronlauge. H. Kreis[4]).

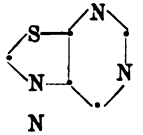
Analog: Benzoësäuresulfimid[5]).



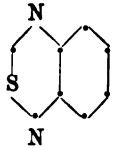
Benzisothiazol aus Carbaminthiolnitrobenzylester.
S. Gabriel und Th. Posner[6]).



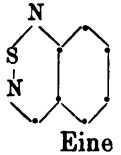
Dithiazolderivate. Ch. Lauth[7]).



Thiazolderivat aus Sulfhydryl-Amidouracyl durch Essigsäureanhydrid. H. Weidel und L. Niemilowicz[8]).

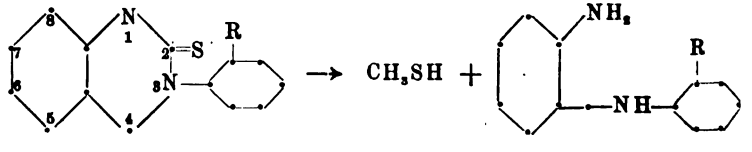


o-Benzylen-ψ-thioharnstoff aus Amidobenzylchlorid und Thioharnstoff. S. Gabriel und Th. Posner[9]).



„Zur Kenntnifs der o-Amidobenzylamine". M. Busch[10]).

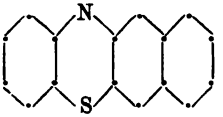
Eine ganz auffallende Verschiedenheit ergab sich bei der Reduction der Thiochinazoline insofern, als die einen in *Ortho*-stellung substituirten Phenylkern am 3-Stickstoff enthaltenden:



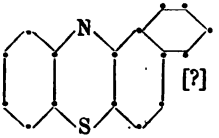
[1]) Amer. Chem. J. 17, 315. — [2]) Daselbst, S. 335. — [3]) Daselbst, S. 359. — [4]) Ann. Chem. 286, 385. — [5]) Daselbst, S. 388. — [6]) Ber. 28, 1028. — [7]) Compt. rend. 121, 1152. — [8]) Monatsh. Chem. 16, 723. — [9]) Ber. 28, 1030. — [10]) J. pr. Chem. 51, 113—139.

Digitized by Google

bei der Reduction *gespalten* werden. Der Verfasser meint, dafs durch den Substituenten R in Orthostellung zum 3-Stickstoff eine Atomanhäufung stattgefunden hat, wodurch eine Ablenkung der Valenzrichtungen resp. eine Spannung in der Molekel entstanden ist, welche einer Sprengung des Ringes Vorschub leistet.

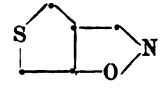


Thiazinfarbstoff aus β-Naphtochinonen, Dialkyl-p-phenylendiamin und rauchender Schwefelsäure. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[1]).



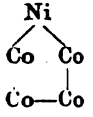
Thiazinfarbstoffe aus Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine und Naphtochinonderivaten mittelst Thiosulfat. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[2]).

7. Ringglieder: C, O, S, N.



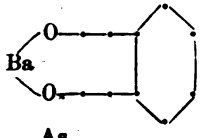
Speculation, warum dieses Indoxazenskelett aus dem Oxim des Bromthioxenylphenylketons nicht erzeugt werden kann. M. Kitt[3]). Vgl. oben bei Geometrische Isomerie $C_{13}H_{11}BrOSN$.

8. Ringglieder: C, X.

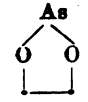


Nickelcarbonyl aus Oxalsäurediäthylester und Nickelbromür oder -chlorür. Hg. Frey[4]).

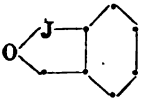
9. Ringglieder: C, O, X.



o-Phenylendiessigsaures Baryum. E. Bamberger und W. Lodter[5]).



Tartrarsenigsäure.
G. G. Henderson und A. R. Ewing[6]).



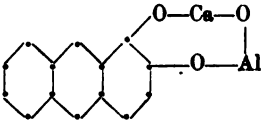
Jodoisophtalsäure. A. Grahl[7]).

---

[1]) Ber. 28, Ref., 1036, 1082. — [2]) Daselbst, S. 891. — [3]) Daselbst, S. 180. — [4]) Daselbst, S. 2512. — [5]) Ann. Chem. 288, 76. — [6]) Chem. Soc. J. 67, 107. — [7]) Ber. 28, 90.

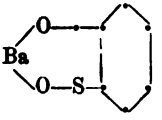
Digitized by Google

10. Ringglieder: C, O, X, Y.



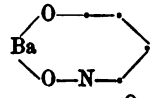
Alizarinlack. M. Prud'homme[1]).

11. Ringglieder: C, O, S, X.

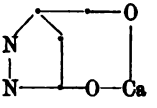


Baryumsalz der p-Methylsulfobenzoësäure. W. Jones[2]).

12. Ringglieder: C, O, N, X.



Baryumsalz der Succinylhydroxamsäure. G. Errera[3]).



Basisch pyrazoloncarbonsaures Calcium. R. v. Rothenburg[4]).

---

2. Umlagerungen.

A. Michael[5]) hat eine Reihe von „Gesetzen der Alloisomerie" aufgestellt, von denen folgende sich auf Umlagerungen beziehen:

III. Die niedriger schmelzende von zwei halogenfreien, alloisomerischen, ungesättigten Säuren geht beim Erhitzen mit Wasser, sowie vermittelst Mineralsäuren und Halogenen in die höher schmelzende, fumaroide Modification über.

IV. Die niedriger schmelzende, maleïnoide Modification einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Halogensäure geht beim Erhitzen, sowie durch Mineralsäuren in die höher schmelzende fumaroide Form über.

V. Fumaroide Derivate, deren Constitution aus $\alpha\beta$-ungesättigten, halogenfreien, monobasischen Säuren der Aethylenreihe durch Ersetzung von $\alpha\beta$-Wasserstoff durch negative Atome oder Radicale (Halogen oder Carboxyl) hergeleitet werden kann, lassen sich durch Erhitzen zum Theil oder gänzlich in die entsprechenden maleïnoiden Modificationen überführen.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 509. — [2]) Amer. Chem. J. 17, 564. — [3]) Gazz. chim. ital. 25, II, 265. — [4]) J. pr. Chem. 51, 49. — [5]) Daselbst 52, 345.

Digitized by Google

VI. Die nach V. gebildeten maleïnoiden Modificationen von ungesättigten Säuren werden durch Erhitzen mit Mineralsäuren gänzlich oder zum Theil in fumaroïde Modificationen verwandelt.

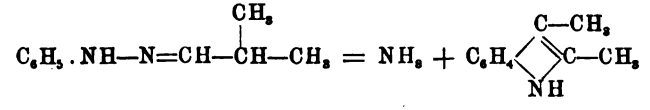
VII. Ist Halogen in der α-, sowie β-Stellung in alloisomerischen, $\alpha\beta$-ungesättigten Aethylenverbindungen vorhanden, so kommen die Einflüsse beider Stellungen zur Geltung, und solche Körper sollten durch Erhitzen zum Theil in einander überführbar sein.

VIII. In Betreff der Beständigkeit der gesättigten alloisomerischen $\alpha\beta$-Dibromfettsäuren gegen Mineralsäuren läfst sich bis jetzt keine allgemeine Regel aufstellen. Es geht z. B. die fumaroïde $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure beim Erhitzen mit Bromwasserstoff zum Theil in die maleïnoide Modification über, während die maleïnoide Dibrombernsteinsäure bei ähnlicher Behandlung glatt in die fumaroïde Modification verwandelt wird.

P. Cohn[1]) ist der Ansicht, dafs die Acetylirung und Benzoylirung des in Alkali löslichen Phenylcyclophenylenmethylenoxyds eine intramolekulare Umlagerung (Desmotropie) im Sinne der Formeln:

darstelle, bedingt durch die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms.

Eine merkwürdige intermolekulare Umlagerung findet bei der Zersetzung des Phenylhydrazons des Isobutylaldehyds statt, welcher Dimethylindol liefert:



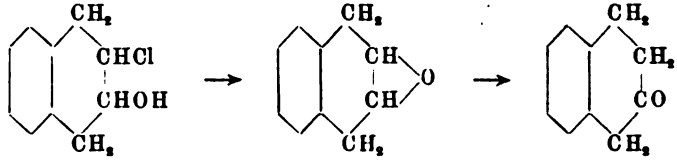
Die Methylgruppe wandert hier von dem einen Kohlenstoff an den anderen. K. Brunner[2]).

E. Bamberger und W. Lodter[3]) nehmen an, dafs bei der Abspaltung von Salzsäure aus dem Chlorhydrin (I.) das hypothetische Zwischenproduct (II.) sich in das Keton (III.) *umlagert*:

---

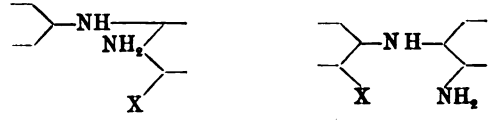
[1]) Monatsh. Chem. 16, 278. — [2]) Daselbst, S. 189. — [3]) Ann. Chem. 288, 112.

Digitized by Google



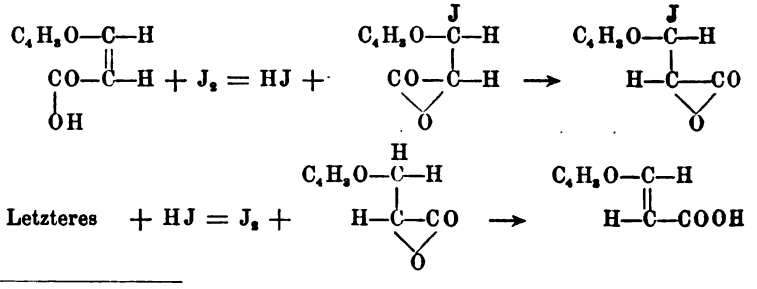
Es entspricht dieses dem Uebergange von Aethylenchlorhydrin in Aethylenoxyd bezw. Acetaldehyd, und die Ursache dürfte in der „Spannung“ des dreigliedrigen Ringes zu suchen sein.

P. Jacobson[1]) hat beobachtet, dafs die sogenannte Orthosemidinbildung:



durch Orthosubstituenten erschwert wird, und äufsert sich dahin, dafs bei den gezeichneten Gruppirungen aus räumlichen Gründen der Nebeneinanderstellung der einzelnen Atome bezw. ihrer periodischen Bewegungen Schwierigkeiten erwachsen können, so dafs die Alternative der Parasemidinumlagerung oder, wo auch diese verhindert ist, die *Spaltung* vorgezogen wird, falls die Orthosemidinbildung eine jener räumlich unbegünstigten Gruppirung entstehen lassen würde.

Nach C. Liebermann geht die Umlagerung der Allocinnamylidenessigsäure (Schmelzp. 138°) in die isomere Säure (Schmelzp. 165°) beim Erhitzen nicht glatt, wohl aber durch Kochen mit Jod in Benzollösung[2]), oder quantitativ momentan durch Jod in Benzollösung im scharfen Sommersonnenlicht. Analog verhält sich Allofurfuracrylsäure[3]). Die Wirkung des Jods ist eine direct chemische, was der Autor durch folgende Symbole im Sinne der Wislicenus'schen Theorie erklärt:

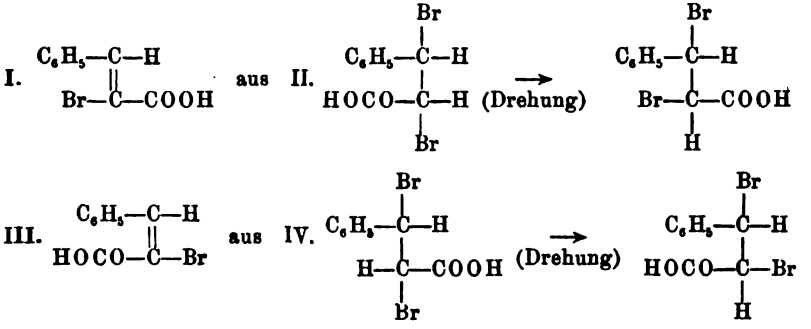


[1]) Ann. Chem. 287, 122. — [2]) Ber. 28, 1443. — [3]) Daselbst, S. 1444.

Digitized by Google

Auch Allozimmtsäure wird durch das Sonnenlicht umgelagert, nicht aber Croton-, α-Chlorcroton-, Tiglin-, Oel-, Eruca- und Brassidinsäure in Benzoljodlösung — wenigstens nicht in kurzer Zeit.

Derselbe[1]) findet die Bildung von α-Bromzimmtsäure I. aus Allozimmtsäuredibromid II., sowie die Bildung von α-Bromallozimmtsäure III. aus Zimmtsäuredibromid IV. im Einklang mit J. Wislicenus' sterischen Anschauungen:



Dagegen läfst sich die Bildung der α-Bromzimmtsäure aus Zimmtsäuredibromid nur durch eine Umlagerung oder Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer unbegünstigten Lage erklären.

Aufser den von B. Marquardt[2]) studirten Umlagerungen der Benzolazokörper (I.) in stabile Phenylhydrazone (II.)

I. $C_6H_5.N{=}N.CH(CN).COOC_2H_5$. II. $C_6H_5.NH.N{=}C(CN).COOC_2H_5$,

Processen, die noch nicht ganz aufgeklärt sind, wurden an folgenden Körpern (vergl. oben im Abschnitt über geometrische Isomerie) Umlagerungen beschrieben bezw. versucht:

$C_{14}H_{11}Br$, Monobromstilben.
$C_{14}H_{12}Br_2$, Stilbendibromür.
$C_8H_{14}O_2$, Hexahydrotoluylsäure.
$C_9H_8O_2$, Zimmtsäure.
$C_{11}H_{10}O_2$, Cinnamylidenessigsäure.
$C_7H_6O_3$, Furfuracrylsäure.
$C_6H_{10}O_4$, Methyladipinsäure.
$C_7H_{12}O_4$, Dimethylglutarsäure.
$C_4H_4O_4$, Fumar-Maleïnsäure.
$C_5H_6O_4$, Trimethylendicarbonsäure.
$C_6H_6O_6$, Aconitsäure.
$C_{10}H_{10}O_6$, Hemipinsäure.

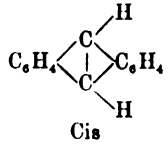
[1]) Ber. 28, 137. — [2]) J. pr. Chem. 52, 160.

Digitized by Google

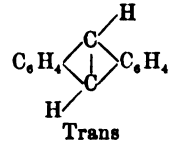
$C_{13}H_{16}O_6$, Hemipinpropylestersäure.
$C_4H_5O_2Cl$, Chlorcrotonsäure.
$C_7H_{11}O_3Br$, Brommethylacetessigester.
$C_{20}H_{16}N_4$, Benzilosazone.
$C_7H_7N_3Cl$, Chlordiazobenzolcyanid.
$C_{15}H_{13}O_2N_3$, Naphtalinazocyanessigester.
$C_7H_4O_2N_4$, Nitrodiazobenzolcyanid.
$C_6H_9O_4N$, Isonitrosoacetessigester.
$C_{11}H_{10}O_4N_4$, Nitrobenzolazocyanessigester.
$C_{20}H_{22}O_4N_4$, Dioxobernsteinsäureäthylesterosazone.
$C_{20}H_{16}O_5N_2$, Papaveraldoxim.
$C_{11}H_{10}O_2N_3Br$, Monobrombenzolazocyanessigester.
$C_{11}H_9O_2N_3Br_2$, Dibrombenzolazocyanessigester.
$C_{11}H_8O_2N_3Br_3$, Tribrombenzolazocyanessigester.
$C_{12}H_9O_2SN_3$, Nitrodiazobenzolthiophenyläther.
$C_6H_6O_4SN_2$, Diazobenzolsulfosäure.
HgO; HgS; $HgSe$; Hg_2J_2, Quecksilberverbindungen.

3. Polymerisationen.

W. R. Orndorff und F. K. Cameron [1]) construirten sich für ihre Studien über Anthracen und Paraanthracen für den ersteren Kohlenwasserstoff zwei Configurationen, welche sich als Cis- und Trans-Form bezeichnen lassen, insofern in der ersteren beide Meso-wasserstoffatome auf einer Seite der Ringebene liegen, im letzten Falle dagegen auf entgegengesetzten:



Cis

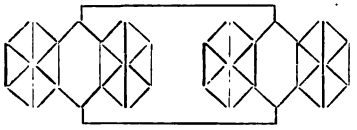


Trans

Da sich das Paranthracen als ein Dianthracen erwiesen hat, giebt es also keine Stereoisomerie im Sinne obiger Typen. Dem gewöhnlichen, im monoklinen System krystallisirenden Anthracen ertheilen die Autoren gleichwohl die Transform, welche „im Modell eine monokline Symmetrie zeigt". Das Dianthracen, orthorhombisch krystallisirend, soll sich von der Cis-Form ableiten; das *Modell* der bimeren Cis-Form entspricht dem Schema:

[1]) Amer. Chem. J. 17, 663.

Digitized by Google



und besitzt orthorhombische Symmetrie.

K. Auwers. Ueber das kryoskopische Verhalten substituirter Phenole in Naphtalin [1]). — Die Beobachtung, dafs im Allgemeinen orthosubstituirte Phenole normal sich verhalten, während die Meta- und Paraisomeren complexe Molekeln zu bilden scheinen, veranlafst den Autor anzunehmen, dafs der orthoständige Substituent durch seine Raumerfüllung die Hydroxylgruppen zweier Phenolmolekeln verhindert, sich so weit zu nähern, dafs eine Verkettung eintreten kann, während bei meta- und para-Stellung in Folge der gröfseren räumlichen Entfernung die Bildung von Doppelmolekeln stattfinden kann, welche dann die anormalen Depressionen hervorrufen. Je nach ihrer verschiedenen Raumerfüllung oder nach ihrer verschiedenen Schwingungsart würden die einzelnen Substituenten in ungleichem Grade die Bildung von Doppelmolekeln zu hemmen vermögen: Alkyle verhältnifsmäfsig schwach, Nitro-, Carboxy- und Aldehydgruppen wesentlich stärker. Dafs neben der Raumerfüllung die chemische *Natur* der Substituenten in Betracht kommt, zeigen gewisse Paraverbindungen.

Den Einfluſs des Molekulargewichts auf die Polymerisation der Fettsäurealdehyde besprach L. Henry [2]).

4. Substitutionen.

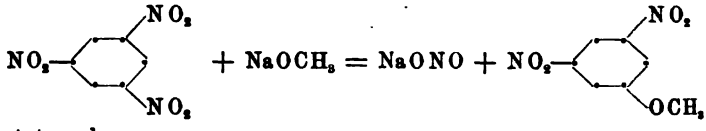
A. Michael [3]) fand, dafs α-Halogenderivate einer $\alpha\beta$ ungesättigten Fettsäure bei der Ersetzung von Halogen durch Wasserstoff (Zink und Wasser) gänzlich oder zum gröfsten Theil die höher schmelzende fumaroïde Modification liefern. Es geht also gleichzeitig die maleïnoide Form in die fumaroïde über:

$$\begin{array}{l} X\text{—}C\text{—}Hl \\ \| \\ HOCO\text{—}C\text{—}H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} H\text{—}C\text{—}X \\ \| \\ HOCO\text{—}C\text{—}H \end{array} \leftarrow \begin{array}{l} Hl\text{—}C\text{—}X \\ \| \\ HOCO\text{—}C\text{—}H \end{array}$$

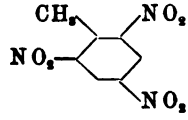
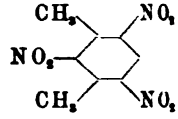
C. A. Lobry de Bruyn [4]) beobachtete Folgendes: Während s-Trinitrobenzol mit Natriummethylat beinahe quantitativ sich im Sinne der Gleichung:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 621. — [2]) Compt. rend. 120, 837. — [3]) J. pr. Chem. 52, 319. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 95, 150.

Digitized by Google



umsetzt, geben

Trinitrotoluol  und Trinitroxylol 

keine Methoxylverbindungen. In ähnlicher Weise äufsert sich der Einfluſs der Methylgruppe bei der Einwirkung von Cyankalium in *alkoholischer* Lösung auf m-Dinitrotoluol im Gegensatz zum m-Dinitrobenzol [vergl. auch E. Nölting[1])].

P. Petrenko-Kritschenko, L. Pissarschewsky, M. Herschkowitsch und S. Ephrussi[2]) fanden, daſs der Gang gewisser Ketonreactionen durch die in den Ketonen vorhandenen Substituenten beeinfluſst werden. Als Beispiele sind die Mono-, Di-, Tri- und Tetrasubstitute des Acetondicarbonsäureesters studirt worden. Unter anderem hat sich ergeben, daſs das Trimethylproduct noch mit *Phosphorpentachlorid* reagirt, das Triäthylproduct aber nicht, ferner, daſs *Phenylhydrazin* mit Monomethyl- und -äthyl-, aber nicht mit Dimethyl- und Diäthylacetondicarbonsäureester reagirt. Vergl. hierzu: P. Petrenko-Kritschenko: Ueber die sterische Hinderung chemischer Reactionen[3]).

5. Additionen.

A. Michael[4]) unternahm verschiedene Additionen von Brom an ungesättigte Säuren: Crotonsäure, Zimmtsäure, Maleïnsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Fumarsäure und Fumarylchlorid und besprach den Einfluſs des Lösungsmittels, der Belichtung und der Temperatur. Er[5]) zieht aus seinen Versuchen den Schluſs, daſs Körper der Constitution X–C̈–C̈–Y, wenn X und Y die nämlichen oder gemischte *organische* Radicale bedeuten, bei der einmaligen Addition von Halogenwasserstoff gänzlich oder der Hauptsache nach direct die höher schmelzende fumaroïde Modification der möglichen Additionsproducte geben. Für den

[1]) Chemikerzeit. 18, 1095. — [2]) Ann. Chem. 289, 52—61. — [3]) Ber. 28, 3203. — [4]) J. pr. Chem. 52, 291—295. — [5]) Daselbst, S. 323.

Digitized by Google

Fall, dafs X sowie Y „*positive*“ Radicale sind, ist die Gültigkeit der Regel nicht streng bewiesen. Weiterhin hat derselbe Autor[1]) u. a. folgende *Regeln* aufgestellt:

(VIII.) Bei der einmaligen Addition von Halogenwasserstoff zu einer $\alpha\beta$-ungesättigten Säure der Acetylenreihe bildet sich gänzlich, oder zum gröfsten Theil, direct eine β-Halogensäure von der höher schmelzenden, fumaroïden Modification.

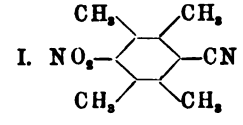
(X.) Bei der einmaligen Addition von Brom zu einem Derivat des Acetylens, das durch Ersatz von dessen Wasserstoff durch negative Radicale (COOH, $COOC_2H_5$ und C_6H_5 sind Beispiele) gebildet ist, entsteht ein Gemisch von zwei alloïsomerischen Additionsproducten; vorwiegend aber wird die höher schmelzende, fumaroïde Modification direct gebildet.

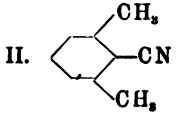
(XII.) Durch Addition von Brom zu beiden Modificationen einer $\alpha\beta$-ungesättigten α-Bromsäure entsteht die gleiche gesättigte Tribromsäure.

J. Wislicenus und F. Seeler[2]) verfolgten quantitativ die Anlagerung von Brom an *Stilben*, wobei der Trennung der isomeren Dibromüre und dem Einflufsdes Lichtes besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ebenso der Quantität des Lösungsmittels. Die Resultate sind in Tabellen übersichtlich zusammengestellt.

W. Vaubel[3]) besprach das Verhalten einiger *Benzolderivate* gegen nascirendes Brom, ohne jedoch auf stereochemische Erörterungen einzugehen, wozu die vom Autor früher aufgestellte Benzolconfiguration Veranlassung gegeben hätte.

J. C. Cain[4]) fand, dafs das *Nitrodurolcarbonsäurenitril* (I) nicht verseifbar ist.





Der Einfluſs der Nitrogruppe, wie er von Küster und Hellberg[5]) für die Erleichterung der Verseifung der Nitrile (II) nachgewiesen wurde, ist hier also nicht zu finden.

Th. Salzer[6]) stellt die Regel auf: Die Zahl der *Krystallwassermoleküle* in neutralen Metallsalzen von zweibasischen organischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der beiden

[1]) J. pr. Chem. 52, 346. — [2]) Ber. 28, 2697. — [3]) J. pr. Chem. 52, 417—423. — [4]) Ber. 28, 967. — [5]) Ann. Chem. 278, 207. — [6]) Ber. 28, 2033—2036.

Digitized by Google

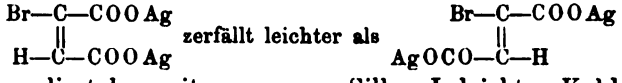
Carboxyle von einander. Ausführliches darüber siehe im Bericht für 1896.

R. Wegscheider[1]) weist auf den Zusammenhang hin, der möglicher Weise zwischen der Fähigkeit besteht, *Krystallwasser* zu binden und sich leicht zu *verestern*, da es wohl denkbar sei, dafs das Krystallwasser die „räumliche Nachbarschaft" sauerstoffhaltiger Gruppen aufsuche (Salze ausgenommen).

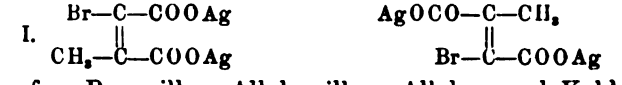
6. Abspaltungen.

Die *Abspaltung* von *Chlorwasserstoff* durch wässeriges Kalihydrat geht nach A. Michael[2]) bei gewöhnlicher Temperatur aus der *Chlormaleïnsäure* im Vergleich mit der aus der *Chlorfumarsäure* sehr langsam vor sich. Unter absolut gleichen Bedingungen ist nach 48 Stunden bei 10° etwa 48 Mal mehr Salzsäure aus Chlorfumarsäure als aus Chlormaleïnsäure ausgetreten. Bei den Bromsubstituten ist das Verhältnifs ähnlich: die Bromfumarsäure hat nach 24 Stunden etwa 18 Mal mehr Bromwasserstoff verloren als die Brommaleïnsäure. A. Michael begründet diese Resultate aus zahlreichen Experimentalbelegen.

Die Abspaltung von *Kohlensäure* erfolgt nach A. Michael[3]) schwerer beim *bromfumarsauren* als beim *brommaleïnsauren* Silber, welch letzteres etwa 4,3 Mal leichter Kohlendioxyd abgiebt. Die Bestimmung der dabei auftretenden Zersetzungsproducte ist nicht möglich gewesen, so dafs also die Verwerthung der Kohlensäureabspaltung zur Configurationsbestimmung vorläufig nicht möglich erscheint:



Ferner verliert bromcitraconsaures Silber I. leichter Kohlensäure als brommesaconsaures II.:



wobei aufser Bromsilber Allylensilber, Allylen und Kohlensäure entstehen. Nur letztere wurde bestimmt.

Bromcitracon- und *Brommesaconsäure.* A. Michael bestimmte die nach bestimmter Zeit bei 100 bezw. 105° aus den

[1]) Monatsh. Chem. 16, 139. — [2]) J. pr. Chem. 52, 305—311. — [3]) Daselbst, S. 313.

Digitized by Google

Silbersalzen beider Säuren ausgetretene Kohlensäuremenge. Das Verhältnifs zwischen Citra- und Mesasäure schwankt zwischen 1 zu 1,5 bis 1 zu 1,9 [1]).

Citradibrombrenzweinsäure liefert mit Kalilauge Brommesaconsäure und Propylaldehyd. A. Michael und G. Tissot [2]).

Isodibrombernsteinsäure und *Citradibrombrenzweinsäure* liefern bei der Entziehung des Halogens durch Zink in wässeriger Lösung bei 30° nur die fumaroïden Säuren: Fumarsäure und Mesaconsäure. Daneben entstehen noch die Endproducte: Bernsteinsäure (?) und Brenzweinsäure. A. Michael [3]).

Derselbe Autor [4]) stellte schliefslich folgende Regeln auf:

(I.) Wenn zwei ungesättigte Monohalogensäuren aus einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure entstehen, so sind dieselben alloisomerische α-Derivate.

(IX.) Die höher schmelzende, fumaroïde Modification von zwei alloïsomerischen $\alpha\beta$-ungesättigten α- oder β-Halogensäuren der Aethylenreihe giebt Halogenwasserstoff bedeutend leichter ab, als die niedriger schmelzende, maleïnoïde Modification.

(XI.) Von zwei alloïsomerischen $\alpha\beta$-Dibromäthylenderivaten geht die höher schmelzende, fumaroïde Modification durch Bromverlust leichter in ein halogenfreies Acetylenderivat über, als die niedriger schmelzende, maleïnoïde Modification.

(XIV.) Die Silbersalze von alloïsomeren, $\alpha\beta$-ungesättigten β-Monohalogensäuren der Aethylenreihe werden beim Erhitzen mit Wasser in Acetylen- resp. Alkylacetylensilber, Kohlendioxyd und Halogensilber zersetzt. Diese Zersetzung geht leichter beim Salz einer maleïnoïden, als bei dem einer fumaroïden Modification vor sich.

(XV.) Bei der Halogenentziehung aus den beiden Modificationen einer gesättigten $\alpha\beta$-Dihalogensäure oder deren Ester entsteht allein die schwerst schmelzbare, fumaroïde Modification der entsprechenden ungesättigten Säure resp. deren Ester.

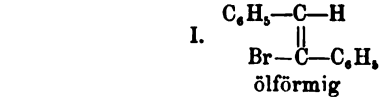
(XVI.) Durch einmaliges Abspalten von Bromwasserstoff aus dem Product der Bromaddition an eine fumaroïde Fettsäure der Aethylenreihe entsteht zum gröfsten Theile eine maleïnoïde α-Bromsäure, während umgekehrt sich hauptsächlich eine fumaroïde Bromsäure aus einer Allo-$\alpha\beta$-Dibromsäure bildet. Bei den entsprechenden Chlorsäuren entsteht durch Salzsäureabspaltung

[1]) J. pr. Chem. 52, 317. — [2]) Daselbst, S. 336. — [3]) Daselbst, S. 321. — [4]) Daselbst, S. 344 ff.

Digitized by Google

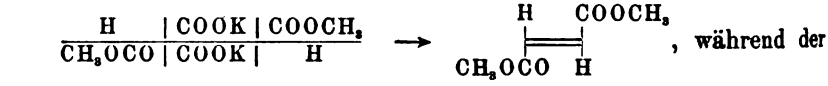
häufig ein Gemenge von den beiden α-Chlorsäuren und es kann die Bildung des abnormen Products überwiegen.

J. Wislicenus und F. Seeler[1]) untersuchten die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die beiden *Monobromstilbene*:

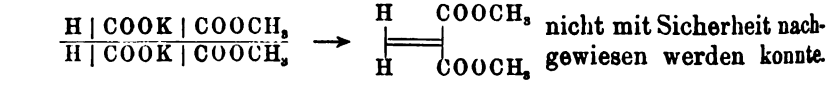


und constatirten, dafs die Bromwasserstoffabspaltung zeitlich und quantitativ bei letzterer Verbindung bedeutend überwiegt. Aus der Tabelle entnehmen wir nur die Schlufszahlen: 90 Minuten bei 100°: I. 18,58 Proc.; II. 100,00 Proc.

Bei der Elektrolyse des Dikaliumsalzes des *Aethantetracarbonsäuredimethylester* erhielten J. Walker und J. R. Appleyard[2]) Fumarsäuredimethylester. Die Entstehung desselben leiten sie aus der racemischen Form der ersteren Verbindung ab:

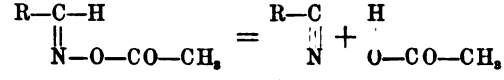


, während der der Meso (anti-inactiven) Form entsprechende Maleïnsäureester:

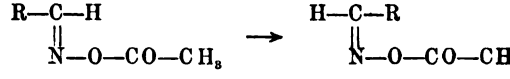


nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

H. Ley. Ueber die Geschwindigkeit intramolekularer Reactionen bei raumisomeren *Oximen*[3]). — Die Reaction der Syn- und Antialdoxime, speciell der Zerfall der Acetate der ersteren:



wurde gemessen in Bezug auf die Geschwindigkeit und dabei insbesondere der Einfluss der Temperatur aufgeklärt. Weiterhin ist die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung:

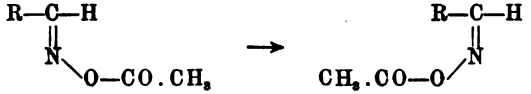


gemessen worden. Zwischen beiden Reactionen ergab sich eine gewisse Parallele, die nach des Autors Ansicht in einem besonderen inneren Bau der Synbenzaldoximacetatmolekeln ihren Grund haben könnte. Diejenigen Synbenzaldoximacetate, welche

[1]) Ber. 28, 2701. — [2]) Chem. Soc. J. 67, 768. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 376—398.

Digitized by Google

schwer in Nitrile zerfallen, könnten möglicher Weise eine relativ grofse räumliche Entfernung des Aldehydwasserstoffs von der Gruppe $-O-CO-CH_3$ besitzen. Dieselben Molekeln würden danach umgekehrt leicht zu einer intramolekularen Umlagerung geneigt sein:



W. Vaubel. Der *Benzolkern* V.[1]). Die anziehende Wirkung der *Nitrogruppen*. Die verschieden leichte Zersetzbarkeit der Chlorwasserstoff-Nitroaniline ($o > p > m$) findet der Verfasser im Einklang mit seiner Benzolconfiguration. Die Amidogruppe erfährt durch die o- und p-ständige Nitrogruppe eine Anziehung, die sich in einem Zuneigen zur Nitrogruppe äufsert [Zeichnung[2])]. Dadurch entfällt für den Chlorwasserstoff die Möglichkeit weiterer Bindung. In der m-Stellung kommt dieser Einfluſs nicht in hervorragender Weise zur Geltung. Weiterhin werden erörtert Substitutionsreactionen: Ersatz von Brom durch Amid, Amid durch Hydroxyl, wo stets in o- und p-Stellung die durch die anziehenden Wirkungen hervorgerufenen Lagenveränderungen sich äufsern. Die bei vielfachen Reactionen beobachtete schwierigere Zersetzung der Metaverbindung erklärt Vaubel aus seiner Benzolconfiguration dadurch, daſs die beiden in der Metastellung befindlichen Substituenten sozusagen einander beschützen, d. h. mit ihrer Masse sich decken, wodurch die Einwirkung des betreffenden Reagens erschwert wird. Zeichnungen repräsentiren die Modelle des Benzaldehyds und der Benzoësäure, die deutlich den schützenden Einfluſs der *beiden* Orthostellen auf das Wasserstoffatom zeigen, wie dasselbe nach dem V. Meyer'schen Veresterungsgesetz angenommen werden muſs.

7. Hydrolyse.

Die Gesetzmäfsigkeit, welche zwischen der *Esterbildung* und *Verseifung* existirt, ist nach V. Meyer's Ansicht[3]) *zuerst* von M. Conrad und C. Brückner veröffentlicht worden.

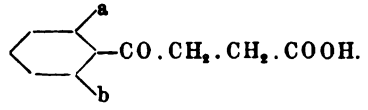
F. Muhr[4]) constatirte, daſs die Spaltung in Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure (R = Ring)

$$H_2O + R.CO.CH_2.CH_2.COOH \longrightarrow RH + HO.CO.CH_2.CH_2.COOH$$

[1]) J. pr. Chem. 52, 548—555. — [2]) Daselbst 48, 317. — [3]) Ber. 28, 3196. — [4]) Daselbst, S. 3215—3218.

Digitized by Google

nur dann eintritt, wenn im Ringe *neben* CO eine oder zwei Alkylgruppen (a, b) stehen:



Den Einfluſs der *Configuration* auf die Wirkung der *Enzyme* hat E. Fischer weiter[1]) aufgeklärt. Die Ergebnisse sind oben im II. Abschnitt „Optische Isomerie" mitgetheilt.

---

8. Verkettungen.

I. Kohlenstoff-Kohlenstoff.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. I. Alkylirung des Malon- und Acetessigsäureesters[2]). — Um die dynamische Hypothese in systematischer Weise experimentell zu begründen, wurden folgende Verkettungsoperationen quantitativ studirt: Natriummalonsäuredimethylester mit Jodmethyl und Jodpseudobutyl; Natriummalonsäurediäthylester und Natracetessigsäureäthylester mit Jod- bezw. Brom-Methyl, -Aethyl, -n- und -i-Propyl, -n-, -i- und -pseudo-Butyl, -Isamyl und -tertiär-Amyl, -Allyl. Dabei ergab sich, daſs der Einfluſs der *Verzweigungen* vollständig im Sinne der dynamischen Hypothese sich zeigt. Verkettungsschwierigkeiten treten ein, sobald die „collidirenden oder kritischen Stellen" *mehrfach* von Kohlenstoffatomen besetzt sind. Als solche Stellen haben bei offenen Kohlenstoffketten die Positionen 1—5 und 1—6 zu gelten, deren Einfluſs auf die Ringschlieſsung ja bekannt ist. Dabei zeigte sich bei einzelnen Systemen, wo auch ein *Ausweichen* aus der Collision möglich war, daſs die *Jod*verbindungen eher als die *Brom*verbindungen dieses begünstigen. Folgendes Beispiel illustrirt dies:

reagirt mit Natriumacetessigester viel schlechter als

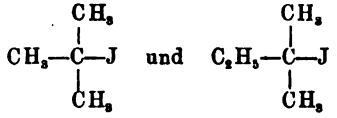
Man hat anzunehmen aus dem Verhältniſs von Jod zu

---

[1]) Ber. 27, 2985, 3479; daselbst 28, 1429—1438. — [2]) Daselbst 28, 2616—2631.

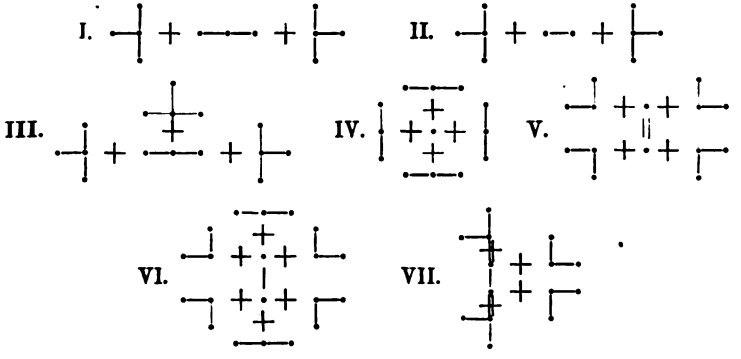
Digitized by Google

Wasserstoff, dafs im letzten Gebilde die Methyle *ferner* vom Jod, also auch von der Verkettungsstelle schwingen als beim Bromderivat, folglich bei letzterem die Collisionen der Schwingungsbahn gröfser sind, die die Annäherung des Broms an das Natrium verhindern. Bei



aber ist ein Ausweichen der Methyle nicht mehr möglich, da die vierte Valenz nicht mit Wasserstoff, sondern gleichfalls mit Methyl bezw. Aethyl abgesättigt ist. Da es nun ganz klar ist, dafs neben anderen Factoren auch der „räumliche" die Art der Umsetzung mit beeinflufst und sogar bei vergleichbaren Fällen oft der ausschlaggebende ist, so drängt sich der Gedanke auf, ob die dynamische Hypothese nicht zu einer Theorie des chemischen Kampfes um den Raum führen wird!

C. A. Bischoff. II. Conjugirte Malonester[1]). — Quantitative vergleichende Versuche haben ergeben, dafs die Erzeugung folgender Systeme aus Natriummalonsäureester im Einklang mit den aus der dynamischen Hypothese abgeleiteten Schlüssen erfolgt (I.) bezw. erschwert wird (II., III., IV., VI.):

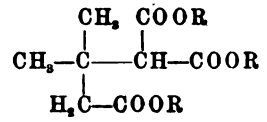


Ueberall, wo die Verkettung *nicht* oder abnorm verläuft, sind Collisionen 1—5 und 1—6 vorhanden.

K. Auwers[2]) betont die Schwierigkeiten, welche sich der Verkettung des *Dimethylakrylesters* mit *Natriummalonester* entgegenstellen:

[1]) Ber. 28, 2824—2835. — [2]) Daselbst, S. 1130.

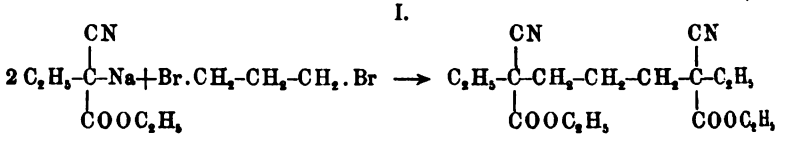
Digitized by Google



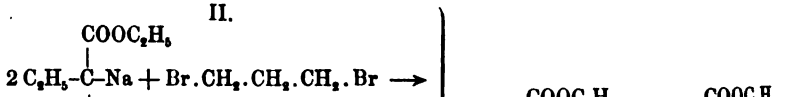
Die Ausbeute an Condensationsproduct beträgt selbst bei 130° (Xylol) nur ungefähr 25 Proc. der Theorie.

N. Zelinsky und W. Rudewitsch[1]) fanden, dafs die Ausbeute an *Diäthylpimelinsäuren* am gröfsten ist, wenn man von der Reaction I. ausgeht, II. liefert weniger, III. noch weniger.

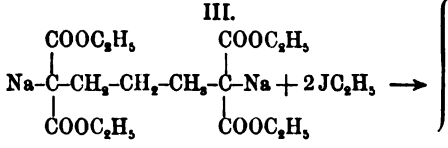
I.



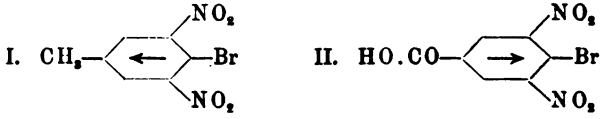
II.



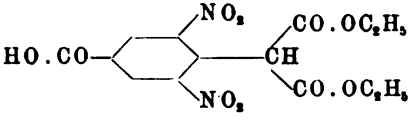
III.



C. L. Jackson und M. H. Ittner[2]) fanden, dafs von den beiden *Bromdinitrokörpern*:



nur der *letztere* das Bromatom verliert und sich mittelst Natriummalonester verketten läfst:



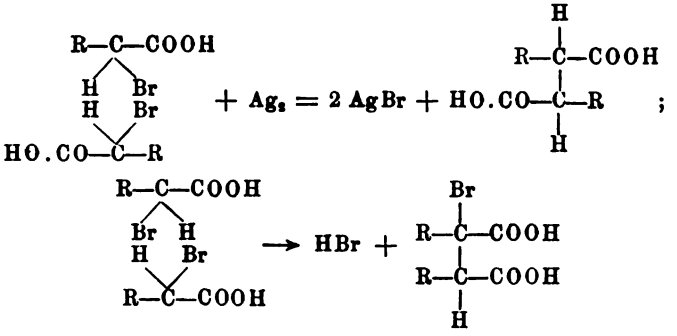
Ob hier das Methyl, wie es schon von Lobry de Bruyn[3]) beobachtet wurde, dem „lockernden Einfluſs der Nitrogruppen" entgegenwirkt, soll weiter verfolgt werden.

---

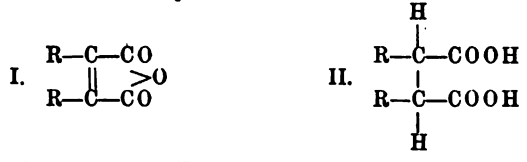
[1]) Ber. 28, 1341. — [2]) Daselbst, S. 3063—3066. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 93.

Digitized by Google

C. Hell [Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf *halogenirte Fettsäuren*[1])] deutet die Entstehung der aus α-Brompropionsäure sich bildenden beiden stereoisomeren Dimethylbernsteinsäuren mit Berücksichtigung des von Wislicenus ausgesprochenen Grundsatzes von der Auswahl gewisser bevorzugter Stellungen durch folgende Schemata:

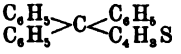


Das letztere Gebilde giebt dann Veranlassung zur Entstehung von Pyrocinchonsäureanhydrid I



und durch gleichzeitige Wirkung von Bromwasserstoff und Silber entsteht die gesättigte Säure II. Diese Deutung wird bestätigt durch die Beobachtung, dafs Phenylbromessigsäureester gleichfalls zwei stereoisomere Säuren liefert, dafs demnach also die (hier unmögliche) Bildung von ungesättigten Säuren des Typus C=C–COOH nichts beiträgt zur Erzeugung der Raumisomeren.

K. Weifse[2]) stellte aus Triphenylcarbinol, Thiophen und Phosphorsäureanhydrid das *Triphenylthiënylmethan* dar:



Da seiner Ansicht nach die Raumerfüllungen des Benzols und Thiophens wohl nicht von verschiedenen Gröfsenordnungen sein dürften, so meint er, dafs die Schwierigkeiten, welche bisher die Bildung des Tetraphenylmethans vereitelt haben, *nicht* auf stereochemischen Ursachen beruhten.

---

[1]) Ber. 28, 2439—2445. — [2]) Daselbst, S. 1537.

Digitized by Google

II. Kohlenstoff-Sauerstoff.

Darstellung der Ester[1]). E. Fischer und A. Speier untersuchten den Einfluſs bestimmter Mengen Chlorwasserstoff und Schwefelsäure auf den Proceſs der Esterification bei 16 Säuren: α-Naphtoë-, Phenylessig-, Zimmt-, Croton-, Mandel-, Salicyl-, Glycol-, Lävulin-, Bernstein-, Fumar-, Citronen-, Terephtal-, Aepfel-, Wein-, Schleimsäure, sowie Phtalsäureanhydrid. Aus den Resultaten wird geschlossen, daſs für *jede* Säure, falls es sich um die beste Ausbeute handelt, eine besondere Combination anzuwenden ist.

Die Reactionsgeschwindigkeit der Methylesterbildung hat E. Petersen[2]) untersucht und den Einfluſs der Constitution discutirt: Die Geschwindigkeit bei *Iso*buttersäure z. B. ist nur ca. drei Viertel so groſs als bei Normalbuttersäure, bei o-Toluylsäure ca. ein Drittel der für p-Toluylsäure; Weinsäure und Traubensäure sind wesentlich gleich. Ferner wurde der Einfluſs der Concentration und der Temperatur erörtert.

R. Wegscheider äuſserte sich gelegentlich seiner Studien über *„Hemipinsäure und die Esterbildung“* [3]) dahin, daſs bei der Reaction eine complicirte *Zwischen*reaction stattfindet und diese durch räumliche Hindernisse vereitelt werden kann. Der Autor speculirte über die *Volumen*verhältnisse der vereitelnden Radicale bezw. Atome. Er schlieſst ferner, daſs, wenn der Einfluſs der Raumerfüllung benachbarter substituirter Gruppen sich auf die vorherige Addition des Alkohols erstreckt, derselbe auch bei der Ersetzung des Carbonyl*sauerstoffs* durch voluminöse Gruppen, z. B. bei der Darstellung von Imidoäthern, Amidinen, Amidoximen zum Vorschein kommen werde. Auch Anlagerungserscheinungen bei diorthosubstituirten Aldehyden wären vergleichbar.

Derselbe: „Ueber die Esterbildung“ [4]), betont, daſs seine Auffassung [5]) der Processe namentlich den Unterschied im Verhalten der Silbersalze gegenüber dem der freien Säuren besser erkläre, als die von V. Meyer, und weist darauf hin, daſs die Atomgewichte nicht als Maſs für die Raumerfüllung dienen können, daſs die Silbersalze im ionisirten Zustande reagiren, also die Annahme V. Meyer's, das Silberatom schaffe den Raum für

[1]) Ber. 28, 3252—3258. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 385—410. — [3]) Monatsh. Chem. 16, 137. — [4]) Ber. 28, 1468—1474. — [5]) Monatsh. Chem. 16, 75.

Digitized by Google

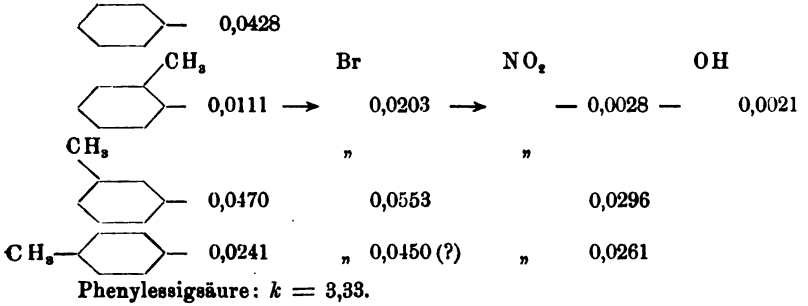
das in seine Stelle tretende Alkyl, nicht haltbar sei. Endlich führt der Autor an, dafs die Schwerverseifbarkeit bei den Hemipinsäurederivaten nicht mit der Raumerfüllung der Alkyle im Sinne V. Meyer's zusammenhängt.

Derselbe: „Ueber die Esterificirung und Verseifung“ [1]), polemisirt gegen die raumschaffende Wirkung des Silberatoms (V. Meyer) und reclamirt gegenüber W. Brühl [2]) (s. u.) die Priorität für die Beziehungen zwischen Erschwerungen der Esterbildung und ihrer Verseifung.

Derselbe [3]) fand, dafs auch die Esterification mittelst Alkohol und Schwefelsäure unter Umständen analog der mittelst Salzsäure verläuft.

J. W. Brühl: „*Ueber Esterificirung und Verseifung*“ [4]), betonte, dafs er zuerst [5]) den Einfluſs der Alkyle auf die im Titel genannten Processe bei der Camphersäure constatirt habe, was R. Wegscheider [6]) für sich in Anspruch nahm.

H. Goldschmidt [7]) studirte den Einfluſs der Säureconcentration auf die Esterificirungsgeschwindigkeit der *Benzoësäure* in äthylalkoholischer Lösung, den Einfluſs von Wasserzusatz, die Beeinflussung bei Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, sowie die Esterificirungsgeschwindigkeiten (k) folgender Benzoësäuren:



Phenylessigsäure: $k = 3{,}33$.

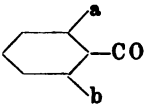
Den Zusammenhang zwischen Constitution und Reactionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären, hält der Autor zur Zeit nicht für möglich.

V. Meyer [8]) macht weitere Mittheilungen über das *Gesetz der Esterbildung*:

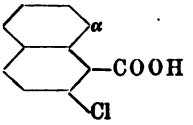
---

[1]) Ber. **28**, 2535—2536. — [2]) Daselbst, S. 1913. — [3]) Daselbst, S. 3127. — [4]) Daselbst, S. 1913–1914. — [5]) Daselbst **25**, 1796; **26**, 284. — [6]) Daselbst **28**, 1469. — [7]) Daselbst, S. 3219. — [8]) Daselbst, S. 182—189.

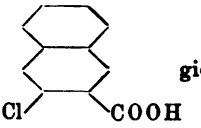
Digitized by Google



a = Cl; b = NO_2: kein Methylester,

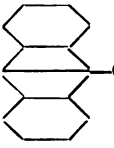
I. 

β-Chlor-α-Naphtoësäure: kein Methylester,

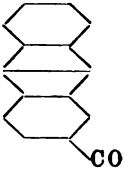
II. 

giebt Ester (90 Proc.).

Der im Falle I. sich äufsernde Einfluſs des α-Atoms ist bei der Orthosemidinumlagerung *nicht* zu beobachten.



kein Methylester.



(?) [Börnstein[1])] glatt Aethylester.

V. Meyer[2]) speculirte über die Frage, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyklischen Verbindungen vergleichbar sind, und will diese Frage durch die Consequenzen des Estergesetzes beantworten, welches die folgende allgemeine Form erhält: Säuren, welche die Gruppirung $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\!>\!C\text{–}COOH$ enthalten, bilden mit Alkohol und Salzsäure dann keinen Ester, wenn sich an den beiden äufseren Kohlenstoffatomen kein Wasserstoffatom befindet.

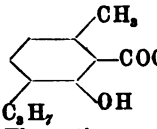
Methylesterbildung in acht Stunden[3]):

	Salicyl	o-Oxynaphtoësäure (COOH α, OH β)	
bei 0°	9—10 Proc.	0 Proc.	(COOH β, OH β)
20°	33—34 „	3 „	bei Zimmertemperatur 90 Proc.
40°	81—82 „	26 „	
beim Siedep.	98 „	63,5 „	

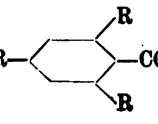
Derselbe[4]) fand, daſs folgende Oxysäuren in der Kälte keine Ester geben:

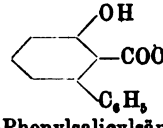
[1]) Ber. 16, 2610. — [2]) Daselbst 28, 188. — [3]) Daselbst, S. 189. — [4]) Daselbst, S. 1254.

Digitized by Google

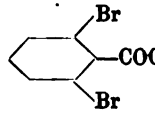
1. 

Thymotinsäure

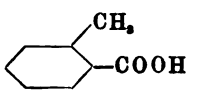
3. 

2. 

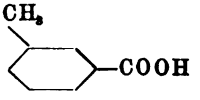
o-Phenylsalicylsäure.

4. 

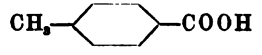
Die sub 3. und 4. gezeichneten Säuren geben selbst beim *Sieden* keinen Ester. Dagegen liefern in der Hitze: 1. 23,3 Proc.; 2. 76,5 Proc. und 3., wenn $R:CH_3:64{,}5$ Proc. Ester. — Ferner lieferten mittelst Salzsäure und Aethylalkohol nach fünf Stunden bei 20°:



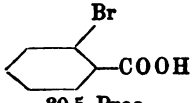
26 Proc.



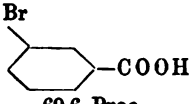
59 Proc.



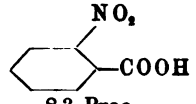
41,8 Proc.



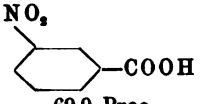
30,5 Proc.



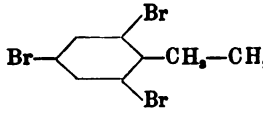
69,6 Proc.



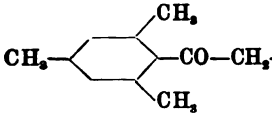
8,3 Proc.



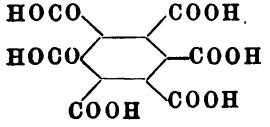
69,9 Proc.



in der Kälte 88,5—89,2 Proc. Ester.



in der Kälte 88,5—89,2 Proc. Ester.



gar nicht esterificirbar (J. van Loon).

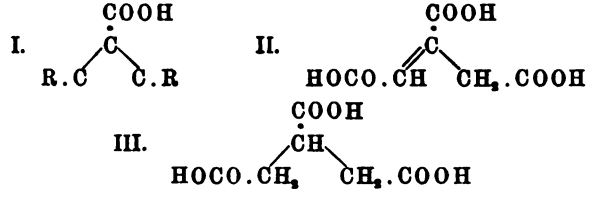
Ueber das Verhalten der *Hydro-* und *Isohydromellitsäure* beim Verestern[1]). — V. Meyer schliefst aus obigen Daten, dafs das Estergesetz für Cl, Br, NO_2, CH_3, COOH und OH gilt. Letztere Gruppe (OH) kann die Veresterung erschweren, aber nicht ganz verhindern. Die Ursache der Erscheinungen wird

[1]) Ber. 28, 1272.

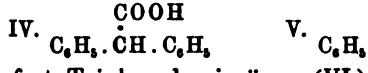
Digitized by Google

in der *Raumerfüllung* der *Substituenten* gesucht. Substituenten, die einen erheblich gröfseren Raum einnehmen als Wasserstoff, können hindernd wirken. Diejenigen Radicale, welche die Esterbildung auch in der *Wärme* aufheben, haben ein bei weitem gröfseres Atomgewicht, als die, welche nur in der Kälte vollständig hindernd wirken. Der Ester, welcher sich schwer bildet, ist bei weitem schwerer verseifbar als der isomere. Die leicht entstehenden Ester werden auch leicht verseift.

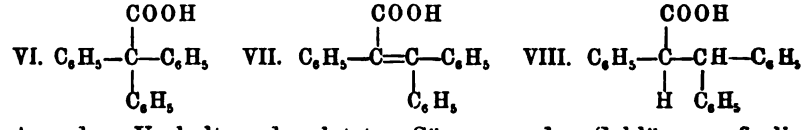
G. Heyl und V. Meyer[1]) betonen, dafs die Verhinderung der Esterbildung bei dem Typus I



auf die aromatische Reihe beschränkt ist, da Aconit (II.) und Carballylsäure (III.) glatt bei 0° Triester liefern. Ebenso leicht lassen sich Diphenylessigsäure (IV.) und Benzilsäure (V.) esterificiren:



Dagegen liefert Triphenylessigsäure (VI.) nur 20 Proc., während Triphenylacrylsäure (VII.) 96 Proc. liefert. Triphenylpropionsäure (VIII.) ist leicht esterificirbar:



Aus dem Verhalten der letzten Säure werden Schlüsse auf die inneren Bindungsverhältnisse im Benzol gezogen. Vergl. hierzu J. W. Brühl[2]), der an Modellbildern zeigt, dafs in VI. die Carboxyle dicht gedrängt, in VII. aber analog der Fumarsäure weit aus einander stehen.

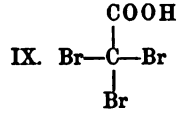
V. Meyer: „Zur Esterbildung aromatischer Säuren“[3]). — Unter Bedingungen (Alkohol mit 3 Proc. Salzsäuregas), unter denen Benzoësäure 97 Proc. rohen Esters liefert, giebt *Mesitylencarbonsäure* keine wägbare Menge, *Terephtalsäure* giebt wieder

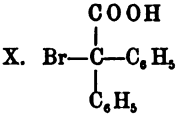
[1]) Ber. 28, 2776—2793. — [2]) Daselbst, S. 2981. — [3]) Daselbst, S. 2773—2775; vergl. P. Petrenko-Kritschenko, daselbst, S. 3204 u. A. Claus, J. pr. Chem. 52, 529—531.

Digitized by Google

Ester. Mehr als zwei Phenylgruppen enthaltende Säuren sind weniger reactionsfähig. Durol und Pentamethylbenzolcarbonsäuren sind sehr schwer esterificirbar. Der Autor drückt ferner seine Uebereinstimmung mit C. A. Bischoff aus, dafs die Esterbildung nur einen Fall einer allgemeinen Erscheinung darstellt, deren Ausbleiben man als „sterische Hinderung chemischer Reactionen" bezeichnen kann. Endlich weist er darauf hin, dafs die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Esterbildung und der Verseifung schon vor Brühl und Wegscheider durch Conrad und Brückner[1]) betont und ferner aus den Arbeiten Menschutkin's und Reicher's hervorgingen[2]).

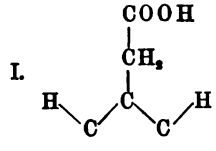
Da Tribromessigsäure (IX.) und Diphenylbromessigsäure (X.)

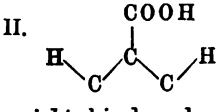




glatt und leicht esterificirbar sind, kann der Einfluſs des Molekular-*gewichts* für die Verhinderung der Esterificirung nicht in Betracht kommen (Br = 80, Phenyl = 77). Dafs die *Raumerfüllung* der Phenylgruppen nicht für die Erschwerung der Veresterung der Triphenylessigsäure entscheidend ist, glaubt der Autor aus dem Umstande zu schliefsen, dafs sich der Triphenylmethinrest doch nach Henderson[3]) leicht mit Malonester und nach Weifse[4]) mit Thiophen combiniren läfst.

Derselbe: „Notizen zur Geschichte der Esterbildung und Verseifung"[5]). — Phenylessigsäure (I.) ist ganz unvergleichlich leichter esterificirbar als Benzoësäure (II.) [A. Shukoff[6])], was so erklärt wird, dafs in I. sich die COOH-gruppe gänzlich aufserhalb der Sphäre der hindernd wirkenden Atome (H), bei II. dagegen innerhalb derselben sich befindet:





Dafs die Methanwasserstoffe in I. *nicht* hindernd wirken, wird in Einklang mit dem analogen Verhalten der Isobutter- und Trimethylessigsäure im Gegensatz zur Mesitylencarbonsäure ver-

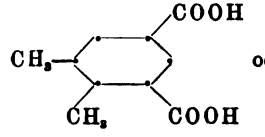
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 290. — [2]) Vgl. auch oben bei Wegscheider und bei Brühl. — [3]) Ber. 20, 1014. — [4]) Ber. 28, 1537. — [5]) Daselbst, S. 3197—3201. — [6]) Daselbst, S. 3201—3202.

Digitized by Google

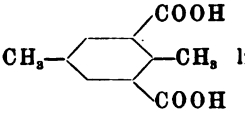
ständlich. Der Autor zieht hieraus den Schluſs, daſs die beiden o-Wasserstoffatome der Benzoësäure dem Carboxyl räumlich näher stehen als die Methylwasserstoffe der aliphatischen Säuren.

Derselbe[1]) weist darauf hin, daſs die Beziehungen zwischen Esterbildung und Verseifbarkeit der Nitrile nicht so einfach sind, da Triphenylessigsäure sehr schwer esterificirbar, ihr Nitril aber verseifbar, Triphenylacrylsäure dagegen leichter esterificirbar, aber ihr Nitril nicht verseifbar ist. Die Abhandlung enthält ferner Mittheilungen über den Einfluſs *längerer Zeit* auf die Veresterungen.

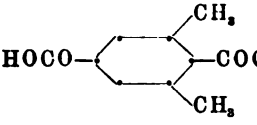
P. Jannasch und M. Weiler[2]) beobachteten Folgendes:



oder



liefert neutralen Ester.

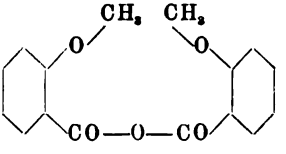


liefert sauren Ester.

Die Autoren schlieſsen auf die Constitution dieser Säuren aus ihrem Verhalten bei der Esterification.

H. Salkowski: „Ueber die Esterbildung bei aromatischen Amidosäuren“[3]), zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: 1. Aromatische Amidosäuren, welche das Carboxyl nicht direct an den Benzolkern gebunden enthalten, werden beim Kochen ihrer neutralen (HCl, HBr, HJ, HNO_3) Salze mit den gesättigten einatomigen Alkoholen der Fettreihe zum gröfsten Theile in die entsprechenden Ester verwandelt. 2. Die Stellung der Amidogruppe zur Seitenkette ist hierbei ohne bemerkbaren Einfluſs. 3. Die directe Bindung von Carboxyl an den Kern verhindert die Esterbildung. Auf die Analogie des sub 1. und 3. Gesagten mit der V. Meyer'schen Regel wird hingewiesen.

A. Haller[4]) hat vergeblich versucht, das Anhydrid der Methylsalicylsäure:



[1]) Ber. 28, 3199. — [2]) Daselbst, S. 531. — [3]) Daselbst, S. 1917—1923. — [4]) Compt. rend. 121, 189.

Digitized by Google

darzustellen. Offenbar hat man es hier auch mit Collisionen der Methoxylene zu thun.

III. Kohlenstoff-Stickstoff.

N. Menschutkin: „Zur Chemie des Stickstoffs: Ueber die Bildungsgeschwindigkeit der Amine und der Alkylammoniumsalze“ [1]). — Die untersuchten Reactionen ergaben drei Typengruppen: I. Minimalgeschwindigkeit beim primären, maximale beim tertiären oder quaternären. Beispiele: Methyl-, Methylallyl-, Methyläthylcombinationen. II. Maximum bei den *secundären* Aminen. Beispiele: Aethyl-, Propylamine, Aethylmethylcombinationen. III. Maximum beim *primären* Amine. Beispiele: Propyläthylcombinationen.

F. Baum: „Ueber den hindernden Einfluſs orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime“ [2]). — Die Oximirung versagten folgende Körper: Dibenzoylmesitylen, Diacetoisodurol, Monoacetoisodurol, Acetopentamethylbenzol, Mesitylglyoxylsäure (hier entsteht ein Nitril), Acetomesitylen (es entsteht ein Amidderivat). Phenylhydrazin blieb ohne Wirkung bei Aceto-, Mono- und Dibenzoylmesitylen und bei Propionylisodurol. Es ist zu erwarten, daſs die Verkettungs- bezw. Substitutionsvorgänge

$$\frac{R}{R'}>C=O + H_2N-OH = \frac{R}{R'}>C=N-OH + H_2O$$

in Bezug auf den Einfluſs von R und R′ analogen Gesetzen unterworfen sind, wie sie sich aus den Studien über die Bildung von Kohlenstoffketten und von Estern ergeben haben.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 193—233 und Ber. 28, 1398. — [2]) Ber. 28, 3207.

Digitized by Google

Digitized by Google

JAHRESBERICHT

FÜR

STEREOCHEMIE.

1896.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeine Stereochemie

von

C. A. Bischoff.

Für den Bericht über die Fortschritte der Stereochemie kommen aufser den in den Zeitschriften enthaltenen Abhandlungen experimentellen und speculativen Inhalts auch *Monographien* in Betracht, von denen hier folgende anzuführen sind:

A. Eiloart: „The space relations of atoms“ [1]). Die historische Einleitung geht auf Newton, Swedenborg, Wenzel, Gay-Lussac und Dumas zurück, und giebt dann die bekannten Grundlagen von Biot, Pasteur, Le Bel, van't Hoff. Die Betrachtungen Baeyer's und Buchner's über die Ringsysteme und die neueren Errungenschaften über Isomerie sind klar wiedergegeben, ebenso die Ausdehnung der stereochemischen Principien auf den Verlauf chemischer Reactionen (Bischoff's dynamische Hypothese). Eine kurze Darlegung der wichtigsten Stereotypen der Stickstoffverbindungen schliefst die Schrift.

C. Fourlinnie: „De la forme des atomes [2]).

1. Die Atome desselben einfachen chemischen Körpers (Elements) sind unter einander geometrisch gleich.
2. Die einer Familie nach Dumas angehörenden Metalloïde haben Atome gleicher Form, aber verschiedene Dimensionen

---

[1]) Reprinted from „Science Progress“, August and October 1895; Februar 1896, 48 S. — [2]) Imprimerie coopérative, Reims 1896.

Digitized by Google

3. Die verschiedenen Familien angehörigen Metalloïde haben ungleiche Atome.
4. Die Atome der Metalloïde sind reguläre Polyëder.
5. Die relativen Atomgewichte geben zugleich die relativen Atomvolumina. Es werden dann speciell folgende Formen begründet: Wasserstoffatome: Tetraëder; Halogene: Hexaëder; Sauerstoff-Tellur: Octaëder; Stickstoff-Arsen: Dodekaëder; Kohlenstoff-(Bor!)-Silicium: Ikosaëder.

An den Darlegungen des Verfassers, die die modernen Errungenschaften der Stereochemie ganz unberührt lassen, fällt in erster Linie die in der That merkwürdige Uebereinstimmung folgender Zahlenverhältnisse auf, die zur Begründung der angeführten „Formen" dienen. Bedeutet A das Apothema (Flächennormale) des Polyëders und nimmt man dieses A in den vier Fällen gleich grofs an, so stehen die Factoren (f), mit denen A^3 multiplicirt werden mufs, um das Polyëdervolumen zu erhalten, unter einander sehr nahe in demselben Verhältnisse (c), wie die Atomgewichte (a) von Fluor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff:

	f	a	$c=\frac{a}{f}$
Hexaëder . . .	$A^3 \times 8$;	19,1 : Fluor;	$c=2{,}4$
Octaëder . . .	$A^3 \times 6{,}93$;	16 : Sauerstoff;	$c=2{,}3$
Dodekaëder . .	$A^3 \times 5{,}5$;	14 : Stickstoff:	$c=2{,}4$
Ikosaëder . . .	$A^3 \times 5$;	12 : Kohlenstoff;	$c=2{,}4$

Wie sich daraufhin die Entwickelung des „Valenzbegriffes" aufbauen läfst unter Zuhülfenahme von Apothema- und Eckencombinationen, kann im Auszug nicht wiedergegeben werden. Jedenfalls liegt hier eine neue Art der Behandlung stereometrischer Beziehungen zu den chemischen Zahlen vor, deren weitere Ausbildung der Speculation ein neues Feld eröffnet.

P. Freundler: „La stéréochimie du carbone et ses applications"[1]). In dem klar geschriebenen Referat ist insbesondere die Frage nach der freien und beschränkten Rotation einfach verbundener Kohlenstoffatome (Wislicenus, V. Meyer, Bischoff) erörtert, ferner sind bei den *Umlagerungen* die Werner'schen Darlegungen berücksichtigt. Die Anwendung der stereochemischen Principien ist an den Fällen der Fittig'schen und Perkin'schen Reaction discutirt. Bei den Beispielen der Ringisomerie (Benzolhexachlorüre) ist Bezug genommen auf die Verallgemeinerung des Pasteur'schen Principes, welches die Symmetrie des Krystalles

[1]) Conférences de chimie, Paris, Gges. Carré, 1896, 212—252.

Digitized by Google

mit derjenigen der Molekel vereinigen will. Eine ausführliche Besprechung der Polyoxykörper mit Zugrundelegung der Arbeiten von E. Fischer bildet den Schlufs der Publication.

„Précis de stéréochimie par A. Hantzsch. Traduction française par Th. A. Guye et M. Gautier avec une note additionnelle de A. Werner“ [1]). Aus dieser *erweiterten* „Uebersetzung des Grundrisses der Stereochemie“ [2]) seien folgende Punkte namhaft gemacht:

S. 19. Asymmetrisch ist ein Kohlenstoffatom, wenn es so gebunden ist, dafs es keine Symmetrieelemente mehr enthält (vergl. Inositformel).

S. 21 bis 26. Le Bel's Betrachtungen über molekulare Dissymmetrie.

S. 192. Diazoverbindungen.

a) Historisches. — Identität der Structurformeln.
b) Eigenschaften und Bildungsweisen der stereoisomeren Diazokörper.
c) Configurationsbestimmung.
d) Gegenseitige Umlagerung der stereoisomeren Diazoverbindungen.
e) Configuration der Diazokörper ohne Stereoisomerie.
f) Einfluſs der Constitution auf die Configuration.

S. 204. Azoverbindungen:

„Man kennt bisher keine Stereoisomeren vom Typus des Azobenzols oder der Azofarbstoffe. Die Diazocyanüre repräsentiren eine Art Azoverbindung: C–N=N–C. Alle ihre Derivate gehören der *Anti*reihe, z. B. $\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ NCO.NH_2 \end{matrix}$, an. Man könnte daraus schliefsen, dafs die Azokörper, die man zur Zeit kennt, derselben Reihe angehörten.“

S. 205. Stereoisomerie bei *anorganischen* Verbindungen (von A. Werner).

Kobaltiake, Platinammon-, Platinpyridinverbindungen.

Auf die durchweg zu verändernde Deutung der „Rechts- und Linksformeln“ wird unten im Abschnitt über „optische Isomerie“ noch einzugehen sein.

E. Mach. Die Principien der Wärmelehre [3]). „An dem nahen unmittelbaren Zusammenhange der *Empfindungen* mit chemischen

---

[1]) Paris, Gges. Carré, 1896. — [2]) Breslau, E. Trewendt, 1893. — [3]) Leipzig, J. A. Barth, 1896.

Digitized by Google

Vorgängen kann man nicht zweifeln. Wenn wir *sechs* Grundfarbenempfindungen haben, so werden wir annehmen, dafs die Eiweifskörper unseres Leibes durch optische Reize in sechsfacher Weise umgesetzt werden können. Eine analoge Auffassung würden alle Sinnesempfindungen, so auch die *Raum*empfindungen zulassen.

Und so wie wir jetzt in der Stereochemie chemische Verhältnisse durch Raumverhältnisse aufzuklären suchen, ist es ganz wohl möglich, dafs wir einmal zum Verständnifs des *Raumes*, seiner Dimensionszahl u. s. w. auf chemischem Wege gelangen" (S. 360).

J. Sperber. Das Parallelogramm der Kräfte als Grundlage des periodischen Systems in der Chemie [1]). „Die Atome treten in Verbindung unter bestimmten Winkeln zu den allen Molekülen eigenen longitudinalen Schwingungen."

Die Valenz eines Atomes ist aufser vom Atomgewichte noch vom Winkel abhängig, unter welchem es in Verbindung tritt. Dieser Winkel heifst: Aequivalentwinkel (S. 8). — Mit ihm ändert sich auch die Valenz (S. 14). Wenn der Aequivalentwinkel mechanisch so abgeändert wird, dafs die Valenz sich dadurch um Eins oder ganze Vielfache von Eins ändert, so erscheint das betreffende Element verschiedenwerthig; ändert sich aber der Aequivalentwinkel unter Umständen so, dafs es keine Aenderung der Valenz um eine ganze Einheit zur Folge hat, so treten *isomere* Verbindungen auf, wie gelbes HgO und rothes HgO, schwarzes HgS und rothes HgS, Fumar- und Maleïnsäure, von gleicher Atomanzahl, derselben Atomgruppirung, aber mit verschiedenen Aequivalentwinkeln. Fumar- und Maleïnsäure können demnach wohl die gleiche Structurformel haben, aber das eine oder andere Kohlenstoffatom ist in beiden Substanzen unter verschiedenen Winkeln in Verbindung getreten, so dafs die Verschiedenheit der Winkel nicht ausreicht, auf dafs die Valenz des Kohlenstoffatoms um Eins vermehrt und in einem Falle ein Atom Wasserstoff mehr als im anderen gebunden werde (S. 14).

Dissociation tritt ein, wenn der Aequivalentwinkel 90° geworden ist, denn dann und nur dann ist die Verbindungscomponente, die Valenz eines Atoms Null (S. 15). Die Affinität zweier Atome ist um so gröfser, je kleiner der Winkel ist, den sie unter einander einschliefsen (S. 34).

Mittelst der Valenzgleichung $v = a \cos \varphi$ [v = Valenz; φ = Aequivalentwinkel] werden die Aequivalentwinkel berechnet,

[1]) Zürich, E. Speidel, 1896.

Digitized by Google

ein *„periodisches Winkelsystem“* wird so aufgestellt, in welchem das Minimum mit 70,47° bei Kohlenstoff (IV), das Maximum mit rund 89,70° bei Au, Hg, Tl (I) liegt.

„Die Stereochemie des Kohlenstoffs und Stickstoffs (S. 37) ist nichts anderes als eine räumliche Zerlegung in Componenten nach verschiedenen Richtungen.“

Auf die Frage der **Atombewegungen** können folgende Abhandlungen bezogen werden:

F. Flawitzky[1]). „Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente und die Entstehung der letzteren.“ Als Grundlage dient die Vorstellung von N. Beketoff, welche als Ursache der chemischen Wechselwirkung der Elemente die Interferenz oder gegenseitige Aufhebung der Atombewegung der Elemente betrachtet. Der Hauptsatz der neuen Hypothese lautet: Die Atome eines jeden Elementes beschreiben geschlossene Curven, die in Ebenen liegen, welche unter einander parallel sind und eine constante absolute Lage im Raume besitzen. Die Atome verschiedener Elemente bewegen sich in Ebenen, welche unter einander bestimmte constante Winkel bilden.

Die aus dieser Vorstellung sich ergebenden äufserst mannigfaltigen Beziehungen müssen im Original nachgelesen werden.

L. Hartmann[2]) erörtert in einem Artikel: „Sur la distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts“ die Bedeutung einer *Molekulartheorie* für diese Erscheinung: „An der Elasticitätsgrenze sind die *Oberflächen* der Sitz bleibender Deformationen, und man erhält so Flächen der molekularen Bewegungen, welche geometrisch und in regelmäfsigen Zwischenräumen vertheilt sind.“

W. Longshaw[3]) äufsert sich in einer der „Constitution der Molekel“ gewidmeten Betrachtung über die Unzulässigkeit der ebenen Formeln. Der van't Hoff'schen Theorie wirft er vor, dafs sie keinen Versuch macht, die *Bewegungen* der Atome in Betracht zu ziehen und dafs die Consequenzen ihrer Entwicklungen unzweifelhaft nicht in voller Uebereinstimmung mit den Thatsachen sind.

Für die weitere Entwickelung der Beziehungen zwischen *Krystallisations-* und *räumlichen* Verhältnissen liefern folgende Abhandlungen mehrfach Stoff. Mit Berücksichtigung des Umfanges derselben müssen wir uns hier auf blofse Hinweise beschränken.

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **13**, 182—187. — [2]) Compt. rend. **123**, 639—642. — [3]) Chem. News **74**, 199—200.

Digitized by Google

W. Barlow[1]). Nachtrag zu den Tabellen homogener Structur und Bemerkungen zu E. v. Fedorow's Abhandlung über regelmäfsige Punktsysteme.

F. Becke[2]). Ein Wort über das Symmetriecentrum.

R. Braun. Chemische Mineralogie[3]). Aus diesem höchst verständlich geschriebenen Werke kann man sich über verschiedene Fragen orientiren, welche über kurz oder lang den Stereochemiker beschäftigen werden. Im II. Theil wird der Aggregatzustand der Mineralien und seine Aenderung besprochen und dabei auch die Theorie der wässrigen Lösungen wiedergegeben: „Das elementare Ion könnte als eine besondere Art von *physikalisch isomerer* Modification des Elementes bezeichnet werden" (S. 77). Ferner seien namhaft gemacht: Lösungen dimorpher Stoffe (S. 80, 85, 87); Beziehungen zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Krystalle (S. 148): Polymorphie. Bei deren Theorie werden die Begriffe chemische und physikalische Metamerie und chemische und physikalische Polymerie schärfer unterschieden (S. 176).

W. C. Brögger[4]). Ueber die verschiedenen Gruppen der amorphen Körper. Referat über einen in dänischer Sprache erschienenen Artikel.

F. Herrmann[5]). Ueber die Beziehungen der regulären und halbregulären Polyëder der Geometrie zu krystallonomisch möglichen Gestalten.

E. von Fedorow[6]). Theorie der Krystallstructur. I. Theil. Mögliche Structurarten.

V. v. Lang[7]). Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle.

Th. Liebisch[8]). Grundrifs der physikalischen Krystallographie. Symmetrieeigenschaften (S. 34 bis 76). — Hemiëdrie und Hemimorphie (S. 86 bis 176) der verschiedenen Systeme mit zahlreichen Beispielen stereoisomerer Verbindungen. — Optische Eigenschaften (S. 233 bis 430).

G. Linck[9]). Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestand.

G. Linck[10]). Die Beziehungen zwischen den geometrischen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **25**, 88—91. — [2]) Daselbst, S. 73—78. — [3]) Leipzig, C. H. Tauchnitz, 1896. — [4]) Zeitschr. Kryst. **25**, 427. — [5]) Daselbst **27**, 285. — [6]) Daselbst **25**, 113—224. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 218—224. — [8]) Leipzig, Veit u. Co., 1896. — [9]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 193—200. — [10]) Zeitschr. Kryst. **26**, 280—296.

Digitized by Google

Constanten eines Krystalls und dem Molekulargewicht seiner Substanz.

W. Ortloff[1]). Beitrag zur Kenntnifs eutropischer Reihen.

A. Rauber[2]). Die Regeneration der Krystalle. Einfluſs der *Bewegung* des Krystalles oder der Mutterlauge auf das Wachsthum der Krystalle. — Schüttelversuche. — Messende Versuche. — Einfluſs des Luftdruckes. — Einfluſs der Schwerkraft. — Einfluſs der Temperatur. — Umbildung künstlicher Formen mit neuen Orientirungen der Axen.

Am Schluſs seiner Darlegungen spricht Rauber den Wunsch aus, es möchten an der weiteren Erforschung des Gebietes der Regeneration der Krystalle nicht allein Mineralogen und *Chemiker*, sondern auch *Biologen* sich betheiligen: „Man darf die Kluft zwischen dem Reiche der Anorganismen und dem der Organismen sich nicht so groſs vorstellen, wie zwischen Himmel und Hölle, wo ein Uebertreten von dem einen Reich in das andere unter allen Umständen untersagt ist."

Diese Studien können einmal für die stereochemische Auffassung der „physikalischen" Isomerie und gewisser Umlagerungserscheinungen von Bedeutung werden.

J. W. Retgers'[3]) Beiträge zur Kenntnifs der Isomorphismen.

L. Sohncke[4]). Die Structur der hemimorph-hemiëdrischen bezw. tetartoëdrischen drehenden Krystalle.

A. E. Tutton[5]). Ueber das Wesen der Einheit der Krystallstructur. Behandelt u. a. das Ammoniumnitrit, sowie die Frage des Polymorphismus oder des „physikalischen Isomorphismus", ferner die räumlichen Stellungen der Bestandtheile der Alkalisulfate und Doppelsulfate.

Derselbe Autor[6]) hat die Frage nach dem Zusammenhang zwischen „Chemischer Molekel" und „Krystallmolekel", den Einfluſs der Constitution auf „Polymorphie und Isomorphie" in experimentellen und theoretischen Abhandlungen ausführlich discutirt. Die Darlegungen können im Auszug nicht wiedergegeben werden. Nur eine Ausführung sei hier citirt[7]):

„Es wird einleuchten, daſs, wenn die chemische Molekel das Krystall*element* ist, die Symmetrie der Krystallelemente nicht *noth-*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 200—227. — [2]) Leipzig, E. Besold (A. Georgi), erste Untersuchungsreihe 1895, zweite 1896. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 481—546. — [4]) Zeitschr. Kryst. 25, 529—530. — [5]) Daselbst 27, 266. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 344—525. — [7]) Daselbst, S. 520.

Digitized by Google

wendiger Weise den gleichen Grad von Symmetrie besitzt, wie der Krystall ihn sogar im Allgemeinen eben nicht besitzt. Ihre Symmetrie mag gröfser, gleich oder kleiner sein, als die des Krystalles und wird ohne Zweifel abhängen von der specifischen Natur und der *Constitution* der besonderen in Betracht kommenden chemischen Verbindung. Dieser Schlufs ist in voller Uebereinstimmung mit dem, was Barlow von der *geometrischen* Conception der homogenen Raumvertheilung und was Fock aus der Anwendung von van't Hoff's Theorie der „festen Lösungen" abgeleitet hat."

C. Viola[1]). Ueber geometrische Ableitung in der Krystallographie.

C. Viola[2]). Elementare Darstellung der 32 Krystallclassen.

C. Viola[3]). Beweis der Rationalität einer dreizähligen Symmetrieaxe.

G. Wyrouboff. Sur la nature des phénomènes de polymorphisme et d'isomorphisme[4]). S. 3. Dank den ohne Anhalt fortschreitenden Erfolgen der Stereochemie scheint zur Zeit die Ansicht am meisten in Gunst zu stehen, nach welcher die krystallinische Form aus der chemischen Molekel abgeleitet werden soll. Der Autor schliefst sich dieser Ansicht nicht an, sondern will Polymorphie und Isomorphie auf die „krystallinischen Partikel" zurückführen, welche den Grundbestandtheil der Krystallnetze darstellen. Er trennt in Folge dessen auch die Begriffe Polymorphie und Isomerie. Die Polymorphie trennt er wieder in zwei Classen, je nach der Art der Umwandlungen und hält letztere für eine Frage der *reticularen* Dynamik. Er fordert zum Schlufs (S. 15) auf, die Frage der reticularen Gleichgewichtszustände zu studiren. Dabei giebt er zu, dafs in letzter Linie die chemische Constitution der Molekel doch bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielt, die jedoch nur eine indirecte sein soll.

Schliefslich seien einige Abhandlungen namhaft gemacht, welche die räumlichen Verhältnisse in Beziehung zu Erscheinungen der Lehre von der *Wärme*, dem *Licht* und der *Elektricität* treten lassen.

G. Bredig[5]) bespricht in einer Abhandlung „über *Wärmeleitung* und Ionenbewegung" eine Dissertation von H. Höfker[6]):

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 26, 113—129. — [2]) Daselbst 27, 1. — [3]) Daselbst. S. 397. — [4]) Conférences de Chimie, 4ème fasc. 1893—1894, Paris, Gges. Carré. 1896, 1—16. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 228—232. — [6]) Jena 1892.

Digitized by Google

„Ueber die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen“ und findet ganz analoge Regelmäfsigkeiten, wie sie Höfker constatirt hatte, auch für den Transport der Elektricität in wässriger Lösung.

Höfker. „Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist von der *Lagerung der Atome* abhängig.“

Bredig. „Die Kationenbeweglichkeit metamerer Aminbasen bei gleicher Temperatur ist von der *Lagerung der Atome* abhängig.“

K. Auwers[1]) und F. Schlosser bestimmten die Flüchtigkeit verschiedener Bernstein- und Glutarsäuren mit Wasserdampf in schwefelsaurer Lösung und ergänzten damit das im *Vorjahr* (1895) Mitgetheilte. In wie weit die Anordnung der Alkylgruppen bestimmend wirkt, ist nicht weiter aufgeklärt.

J. W. Brühl[2]). Stereochemisch-spectrische Versuche I. Durch die Bestimmung des Refractionsäquivalents von zehn Verbindungspaaren, welche als raumisomer gelten, gelangt der Autor zu dem Ergebnifs, dafs sich zwei grundsätzlich verschiedene Kategorien unterscheiden lassen. Die Repräsentanten der einen erweisen sich, wie dies von vornherein für raumisomere Gebilde wahrscheinlich und nach den Beobachtungen von J. H. Gladstone, C. Knops und F. Eykmann zu erwarten war, als von nahezu gleichem Refractions- und Dispersionsvermögen, die anderen aber besitzen abweichendes Brechungs- und noch mehr differirendes Zerstreuungsvermögen (Zimmtgruppe, Diazocyanide). Ob diese als Structurisomere anzusehen sind, wird discutirt.

J. Traube[3]) (Lichtbrechung und Dichte) weist nach, dafs das Capitel von Lichtbrechung und Molekularvolumen zu denselben Gesetzmäfsigkeiten führt. Die aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome sind gleich den Kernräumen der Atome bezw. den Atomrefractionen, multiplicirt mit einer Constanten, welche nur mit der Wellenlänge des Lichts innerhalb enger Grenzen variirt. Er stellt ferner die Hypothese auf: Tritt ein Atom mit anderen Atomen in Verbindung, so werden die Schwingungsvolumina im Allgemeinen immer mehr verkleinert, je gröfser die gegenseitige Anziehung ist. Der Schwingungsraum eines Sauerstoffatoms wird daher durch ein Wasserstoffatom mehr verkleinert als etwa durch ein Alkyl, und am meisten, mit je mehr Wasserstoffatomen dasselbe in naher Berührung ist. Im Allgemeinen

[1]) Ann. Chem. 292, 159. — [2]) Ber. 29, 2902—2913; Zeitschr. physik. Chem. 21, 385—413. — [3]) Ber. 29, 2732—2747.

Digitized by Google

ergiebt es sich, dafs die Atomschwingungsvolumina weit weniger constant sind, als dies bisher angenommen wurde.

J. Traube[1]) spricht am Schlusse seiner VIII. Abhandlung „Ueber das molekulare Lösungsvolumen und Molekularvolumen organischer Verbindungen" die Ueberzeugung aus, dafs das Molekularvolumen Schlüsse über Constitution und *Configuration* (Cis- und Transisomerie) gestatte. In den Natriumsalzen der folgenden sechs Paare ist die mittlere Differenz der Werthe v_m zwischen trans und cis die folgende:

Isocroton-, Crotonsäure	+ 1,1
Dibromisocroton-, Dibromcrotonsäure	+ 0,3
Zimmt-, Allozimmtsäure	+ 1,3
Furfuracryl-, Allofurfuracrylsäure . .	+ 2,1
Fumar-, Maleïnsäure	+ 4,5
Mesacon-, Citraconsäure	+ 4,7.

Die cis-Verbindung hat daher ein kleineres Volumen als die trans-Verbindung.

Auf Einzelbeobachtungen wird noch im III. Theil bei Besprechung der geometrisch-isomeren Verbindungen hingewiesen werden.

II. Optische Isomerie

von **Paul Walden.**

Bibliographie.

Auch hier sei auf die französische Ausgabe von Hantzsch's Grundrifs der Stereochemie, besorgt von Ph. A. Guye und M. Gautier, hingewiesen; der die optische Isomerie behandelnde Theil ist stark erweitert und enthält ausführliche Mittheilungen über die Guye'sche Hypothese vom „Asymmetrieproduct"; da bei der Abfassung des Werkes die Fischer'sche Constitutionsbestimmung der Rechtsweinsäure noch nicht berücksichtigt werden konnte, in dem Hantzsch'schen Werke aber gerade die falsche Configuration zu Grunde gelegt worden ist, so sind die Raumformeln der Weinsäuren, Zuckersäuren und der damit zusammenhängenden Körper durchgängig zu vertauschen.

---

[1]) Ann. Chem. 290, 43—122.

Digitized by Google

van't Hoff. Studien zur chemischen Dynamik. Bearbeitet von Dr. E. Cohen. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1896. Dieses Werk des berühmten Verfassers enthält ebenfalls ein reichliches Material in Bezug auf optisch active Körper; es sei nur verwiesen: auf den Einfluſs des Mediums bei der Aenderung des optischen Drehungsvermögens (S. 30), den Einfluſs des Druckes auf die Inversionsgeschwindigkeit (S. 32), den Einfluſs der Temperatur auf die Inversion des Rohrzuckers (S. 129, 137); auf die Umwandlung des Natriumammonium- und Kaliumnatriumracemats (S. 174 f., 258 f.); auf das Studium des Gleichgewichtes bei Alkaloïden und deren salzsauren Salzen (S. 277 f.).

van't Hoff. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Bearbeitet von Dr. Theodor Paul. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1897. Von besonderer Bedeutung ist das Capitel über Umwandlungserscheinungen auf organischem Gebiete, in welchem ausführlich das Natriumammoniumracemat von Scacchi, das Kaliumnatriumracemat von Wyrouboff und die Seignettesalze abgehandelt werden (S. 80 bis 93).

Allgemeines.

P. Walden. Zur Charakteristik optisch isomerer Verbindungen[1]). Das gesammte optische Material wird auf sein Verhalten zu dem Pasteur'schen Satze: „alle circularpolarisirenden Substanzen krystallisiren hemiëdrisch", geprüft; die optisch activen und racemischen Isomeren werden in Bezug auf die Löslichkeit und die Schmelzpunkte discutirt und schliefslich an den activen und racemischen Formen der Aepfelsäure, Chlor- und Brombernsteinsäure, Mandelsäure, Glutaminsäure, Camphersäure, Isocamphersäure und Dioxybernsteinsäure Bestimmungen von Schmelzpunkten, specifischen Gewichten (Molekularvolumen), Affinitätsconstanten, Löslichkeitscoëfficienten und krystallographischem Verhalten durchgeführt. Als Ergebnifs werden folgende Sätze abgeleitet: 1. die Hemiëdrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung, aber keine nothwendige und ständige Aeufserung der optischen Activität gelöster Substanzen, 2. die Affinitätsconstanten K sowohl der activen, als auch der entsprechenden racemischen Form sind gleich grofs, 3. die Rechts- und Linksform haben die gleiche Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt, 4. dagegen hat die racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren

[1]) Ber. 29, 1692—1707.

Digitized by Google

Schmelzpunkt als die activen Componenten, wobei 5. der höher schmelzenden (activen oder inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen entspricht; 6. als wahre racemische Verbindung kann jede betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt; parallel kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu. — Zu dem ersten Satze dieser Arbeit hat Herm. Traube[1]) Bemerkungen gemacht und die Gegenbehauptung aufgestellt, dafs in allen vollständig bestimmten Fällen der Pasteur'sche Satz durchaus bestätigt wurde, indem bisher niemals ein Krystall einer in Lösung activen Substanz gefunden worden sei, dessen Aetzfiguren oder pyroëlektrische Eigenschaften nicht mit gewendeten Formen in Einklang ständen.

J. Traube. Ueber Racemie[2]). Verfasser fafst seine Anschauungen in folgende Sätze zusammen: 1. Die active und die entsprechende inactive Form haben gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen (Molekulargewicht), 2. demnach können nicht associirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether u. s. w., auch keine racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande bilden, 3. nur associirende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2dl$; 4. ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften.

P. Walden. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden[3]). Aufser den drei classischen von Pasteur entdeckten Methoden für die Gewinnung der optischen Isomeren aus den zugehörigen racemischen Formen gab es bisher keine, welche den directen Uebergang von der einen activen zur entsprechenden anderen activen Form ermöglichte. Es wird eine Methode beschrieben, welche diese Lücke ausfüllt. Um alle gewaltsamen Eingriffe in die Lagenverhältnisse der Atome und alle Aenderungen ihrer gegenseitigen Stellung von vornherein möglichst zu eliminiren, wird bei niederen Temperaturen gearbeitet; mit Hülfe einer einfachen Reaction wird aus Asparaginsäure eine *l-Brombernsteinsäure* (bezw. *l-Chlorbernsteinsäure*) in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen, diese wird durch Silberoxyd in die gewöhnliche *l-Aepfelsäure* umgewandelt; behandelt man nun die letztere

[1]) Ber. 29, 2446—2447. — [2]) Daselbst, S. 1394—1397. — [3]) Daselbst, S. 133—138.

Digitized by Google

nach dem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren mit Phosphorpentachlorid, so resultirt eine *d-Chlorbernsteinsäure*, welche den optischen Antipoden zu der ersteren Säure darstellt; wird weiter diese rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure mit Silberoxyd bearbeitet, so erhält man eine *d-Aepfelsäure*, den Antipoden zu der obigen gewöhnlichen l-Aepfelsäure: wird nun diese d-Aepfelsäure der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen, so gelangt man zu einer *l-Chlorbernsteinsäure*, d. h. zurück zum Ausgangsmaterial und der „optische Kreisprocefs" ist beschlossen. Es ist naheliegend, dafs dieser Procefs für alle activen Halogen-, Amido- und Hydroxykörper, wenn die NH_2-, OH- oder Halogengruppe am activen Kohlenstoffatom sitzt, seine Anwendung finden kann, um die zugehörigen Antipoden zu gewinnen; andererseits kann er als Reagens dienen zur Diagnosticirung jener Gruppen am *asymmetrischen* Kohlenstoffatom.

In Anlafs dieser Methode hat Henry E. Armstrong[1]) einen Versuch zur Erklärung des Mechanismus der eigenartigen Reaction gemacht; es wird das asymmetrische C-Atom der Aepfelsäure der Betrachtung zu Grunde gelegt und den folgenden Wandlungen unterworfen gedacht:

$$\text{I.}\quad \overset{a}{C}H.\overset{b}{O}H + PCl_5 = \overset{a}{C}H.O\overset{b}{P}Cl_4 + HCl,$$

durch „innere Condensation" entsteht

$$\text{II.}\quad \overset{a}{C}H.O\overset{b}{P}Cl_4 = C\begin{cases}\overset{b}{O}\\ |\\ \underset{a}{PCl_3}\end{cases} + HCl,$$

nunmehr soll auf II. HCl wirken und dadurch Chlorbernsteinsäure liefern:

$$\text{III.}\quad C\begin{cases}\overset{b}{O}\\ |\\ \underset{a}{PCl_3}\end{cases} + HCl = \overset{a}{C}Cl\overset{b}{H} + POCl_3.$$

Chr. Winther. Optisches Verhalten der Aepfelsäure[2]). Nach allgemeineren Betrachtungen über die Ursachen der anomalen Rotationsdispersion der Aepfelsäure geht der Verfasser zum Hauptzweck der Abhandlung über, zur Deutung der von Walden ausgeführten Umwandlung der beiden activen Aepfelsäuren in einander. Die beiden Carboxylgruppen der Aepfelsäure sind in Bezug auf ihre Stärke nicht gleich in Folge der Gegenwart des

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1399—1400. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 22—23.

Digitized by Google

Hydroxyls, welches eine starke intramolekulare Anziehung zum Carboxyl besitze, während das in der Brombernsteinsäure anwesende Bromatom abstoſsend auf Carboxyl wirke. Die Umwandlung vollziehe sich nun derart, daſs momentan Wasser sich abspalte und gleich Bromwasserstoff sich anlagere, — das Brom wird nach den obigen Ausführungen sich nicht an der Stelle lagern, wo die Hydroxylgruppe lag, d. h. die Umwandlung ist geschehen.

H. Landolt. Ueber das Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande[1]). Rechts- und linksdrehende Natriumchloratkrystalle wurden in ungleich fein pulverisirtem Zustande in einer nicht lösenden Flüssigkeit suspendirt, welche genau den gleichen Brechungsexponenten besaſs — es wurde ein Gemisch von 1 Vol. Alkohol mit etwa 2 Vol. Schwefelkohlenstoff angewandt — und auf die specifische Drehung für mittlere gelbe Strahlen untersucht; es ergab sich, daſs die Körnchen des Natriumchlorats bei einem Durchmesser von 0,004 bis 0,012 mm noch vollständig diejenige krystallinische Structur besitzen, welche zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist; die specifische Drehung der Krystalle wurde gefunden $[\alpha]_j = \pm 1{,}42^0$ für 1 mm, während die fein geriebenen Präparate im Mittel $[\alpha]_j = 1{,}41^0$ lieferten. Ferner ergab sich, daſs im *gelösten* Zustande, selbst bei übersättigten Lösungen, sowie solchen, welche eben Krystalle abscheiden, das Natriumchlorat vollständig inactiv ist.

William Jackson Pope. Substances exhibiting Circular Polarisation both in the Amorphous and Crystalline States[2]). An den Krystallen der in alkoholischer Lösung linksdrehenden cis-π-Camphansäure $\overline{O.C_8H_{13}<\begin{matrix}CO\\COOH\end{matrix}}$ wird gezeigt, daſs auf Grund goniometrischer, optischer, pyroelektrischer und Aetzfigurenuntersuchungen kein Anzeichen von Zwillingsstructur erkannt werden kann, die Substanz krystallisirt immer nur in der linksdrehenden enantiomorphen Form, die Kystalle sind immer linksdrehend gefunden worden und repräsentiren einen echten Vertreter derjenigen Classe, in welcher die Körper sowohl im amorphen als im krystallinischen Zustande gleichgerichtet drehen. Daselbst werden auch genaue krystalloptische Messungen der Trans-Camphotricarbonsäure, $C_{10}H_{14}O_6$, mitgetheilt, die als mimetische Zwillinge von rhombischen Krystallen mit Nachahmung der hexagonalen Symmetrie erkannt wird.

---

[1]) Ber. 29, 2404—2412. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 971—980; auch Zeitschr. Kryst. 27, 406—415.

Digitized by Google

M. A. Cotton. Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire[1]). An alkalischen Lösungen von Kupferoxyd- und Chromtartraten wird gezeigt, dafs die beiden circularpolarisirten Strahlen verschieden stark absorbirt werden und dafs es anormale Rotationsdispersion für die mit optischem Drehvermögen begabten Stoffe giebt, die durch Absorptionserscheinungen bedingt ist. Aus der Fülle des Materials sei hervorgehoben, dafs die aus weinsaurem Kupfer hergestellte alkalische Lösung eine andere blaue Farbe besitzt, als die aus traubensaurem Salz gewonnene, sowie dafs die ungleiche Absorption der circularpolarisirten Strahlen benutzt werden könnte, um aus einem racemischen Körper, der durch das Licht chemische Zersetzungen erfährt, durch Belichtung mit rechtem oder linkem Kreislicht einen der optischen Antipoden zu isoliren.

E. Cavallo. Sur l'absorption de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire[2]). Es wird an der Hand von mathematischen Ableitungen gezeigt, dafs die von Cotton (s. o.) gefundenen Thatsachen mit den vom Verfasser früher entwickelten Formeln im Einklang stehen.

Ph.-A. Guye et Ch. Jordan. Dispersion rotatoire des corps actifs liquides non polymérisés[3]). An zehn Derivaten des activen Amylalkohols, sowie dem äpfelsauren Aethyl und zwei acidoxylirten Weinsäureestern werden die specifischen Drehungen für rothe, gelbe, grüne, blaue und violette Strahlen mit Hülfe der Landolt'schen Filter ermittelt und folgende Schlüsse abgeleitet: 1. Die activen nicht polymerisirten Körper zeigen nur normale Rotationsdispersion; 2. jeder active Körper folgt seinem eigenen Gesetze für die Rotationsdispersion; 3. die Dispersionscoëfficienten im Violetten haben keinerlei Proportionalitätsbeziehung zu dem Drehungsvermögen; 4. die specifische Dispersion ist eine ebenso charakteristische Constante wie das gewöhnliche Drehungsvermögen; 5. es existirt keine einfache Beziehung zwischen der Brechbarkeit für die verschiedenen Strahlen und der Rotationsdispersion.

Ph.-A. Guye et P.-A. Melikian. Nouveaux exemples de dispersion rotatoire normale[4]). Die oben entwickelten Beziehungen werden an weiteren 13 activen Flüssigkeiten — Propylenoxyd, Ester der α-β-Methyladipinsäure, Ester der Milchsäure u. a. — bestätigt gefunden.

R. Nasini und G. Gennari. Anomalien in der Rotations-

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 8, 347—432. — [2]) Compt. rend. 122, 985—988. — [3]) Daselbst, S. 883—886. — [4]) Daselbst 123, 1291—1293.

Digitized by Google

dispersion der Aepfelsäure [1]). Wässrige, methyl-, äthyl- und propylalkoholische, sowie Acetonlösungen der gewöhnlichen Aepfelsäure, ferner wässrige Natriummalatlösungen wurden in verschiedenen Concentrationen und bei verschiedenen Temperaturen auf $[\alpha]_r$ bis $[\alpha]_{ddi}$ mittelst Landolt'scher Filter untersucht; um die ganz abnormen Erscheinungen unterzubringen, wird von allen Hypothesen als die wahrscheinlichste diejenige einer speciellen Wirkung des Lösungsmittels herangezogen, welches die Molekulardissymmetrie zerstören soll.

G. Gennari. Ueber die Rotationsdispersion des Nicotins und seiner Salze [2]). Es werden, wie bei der vorigen Untersuchung, für verschiedene Strahlen und Lösungen von freiem Nicotin in Wasser, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol, sowie von Nicotinsulfat, -chlorhydrat und -acetat in Wasser die specifischen Drehungen bei verschiedenen Concentrationen ermittelt; das freie Nicotin behält, unabhängig vom Lösungsmittel und von der Concentration, seinen Dispersionscoëfficienten unverändert bei, während die Salze ein kleineres Dispersionsvermögen aufweisen; das abnorme Verhalten des Acetats, welches, je nach der Concentration der wässrigen Lösung, stark negativ oder stark positiv dreht und eine anormale Dispersion zeigt, wird durch die gleichzeitige Gegenwart zweier Substanzen von verschiedener Dispersion, des linksdrehenden Nicotins und seines rechtsdrehenden essigsauren Salzes erklärt.

Paul Walden. Ueber den Einfluſs der Bindung auf das optische Drehungsvermögen [3]). Die Ermittelung der Rotation, Refraction und Dispersion für die nicht polymerisirten rechtsdrehenden Amylester der Butter-, Isobutter-, Hydro-, Zimmtsäure, Bernstein-, Chlorbernstein- und Methylbernsteinsäure, sowie Tricarballylsäure einerseits und der correspondirenden ungesättigten Säuren — Croton-, Methacryl-, Zimmt- und Phenylpropiolsäure, Fumar-, Chlorfumar-, Mesacon- und Aconitsäure andererseits — ergiebt folgende Resultate: die Doppelbindung bewirkt 1. eine Abnahme des Molekularvolumens, 2. eine Zunahme der Molekularrefraction, 3. eine Zunahme der Molekulardispersion, und 4. eine Zunahme des optischen Drehungsvermögens; die optische Wirkung der dreifachen Bindung ist analog der der zweifachen, jedoch geringer als diese.

Paul Walden. Ueber die optische Drehung stereoisomerer Verbindungen [4]). Die aus dem linksdrehenden Amylalkohol bereiteten

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 113—129. — [2]) Daselbst, S. 130—134. — [3]) Daselbst, 20, 569—585. — [4]) Daselbst, S. 377—388.

Digitized by Google

Ester der Fumar-, Chlor- und Methylfumarsäure, sowie der para-Dimethyl- und para-Dioxybernsteinsäure einerseits, der Maleïn-, Chlor- und Methylmaleïnsäure, sowie anti-Dimethyl- und anti-Dioxybernsteinsäure andererseits ergaben beim Vergleich folgende Schlüsse: 1. die stereoisomeren Körper besitzen ein verschiedenes Drehungsvermögen, 2. die Ester der Fumarsäurereihe weisen eine erheblich höhere molekulare Drehung auf, als die zugehörigen Ester der Maleïnsäurereihe, 3. beide Reihen zeigen eine höhere Molekularrefraction, als berechnet worden, wobei die stärker drehenden Fumarsäurereihe-Ester auch die gröfsere Abweichung erkennen lassen.

Percy Frankland and Fred. Malcolm Wharton. Position-isomerism and Optical Activity; the Methylic and Ethylic Salts of ortho-, meta- and para-Ditoluyltartaric acids[1]). Es ergab sich, dafs die Derivate der Parareihe activer sind, als die der Metareihe und diese stärker activ als die der Orthoreihe, also $p > m > o$.

Percy Frankland and Frederick Malcolm Wharton. Position-isomerism and Optical Activity; the Comparative Rotatory Powers of Dibenzoyl- and Ditoluyltartrates[2]). Die in der obigen Arbeit gefundene Abstufung in der specifischen Drehung der p-, m-, und o- Derivate läfst sich in Einklang bringen mit der relativen Lage der Schwerpunkte der drei Gruppen: ist das Centrum des Benzols der Mittelpunkt eines regelmäfsigen Sechsecks, so ist der Schwerpunkt der o-Gruppe näher, in der m-Gruppe entfernter und in der p-Gruppe am entferntesten von dem Carbonylkohlenstoffatom, durch welches der Ring an das asymmetrische C-Atom der Weinsäure gebunden ist. Parallel wurde die Drehung des Benzoylderivates für den Weinsäuredimethyl- und -diäthylester ermittelt, und zwar für Temperaturen bis zu + 183° C. hinauf: bei höheren Temperaturen ist die Molekularrotation des dibenzoylweinsauren Methyls und Aethyls merklich gröfser, als die der correspondirenden o-Ditoluyltartrate, während bei niederer Temperatur die letzteren Körper stärker drehend sind. Das *Dibenzoylweinsäureäthylat* zeigt mit ansteigender Temperatur zwischen 53,5 bis 60° ein *Drehungsmaximum*: $[\alpha]_D^{1,3^0} = -56{,}36^0$ bis $[\alpha]_D^{60^0} = -62{,}28^0$, um danach bis 182,5° C. hinauf wieder *abzunehmen:* $[\alpha]_D^{137^0} = -56{,}72^0$, $[\alpha]_D^{188^0} = -51{,}66^0$.

Ph.-A. Guye. Isomérie de position et pouvoir rotatoire[3]).

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1309—1321. — [2]) Daselbst, S. 1583—1592. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1157—1160.

Digitized by Google

Enthält einige Betrachtungen über die vorige Untersuchung Frankland's, sowie eine Zusammenstellung früherer Messungen an stellungsisomeren Körpern.

Ph.-A. Guye et Ch. Goudet. Superposition optique de six carbones asymétriques dans une même molécule active [1]). Aus den verschiedenen Divalerylweinsäure-(traubensäure-)diamylestern wird gezeigt, dafs auch bei Anwesenheit von sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen das optische Drehungsvermögen sich als eine algebraische Summe der optischen Effecte dieser sechs Kohlenstoffatome darstellt.

Percy Frankland and Rob. Howson Pickard. Rotation of Optically Compounds in Organic Solvents [2]). Der rechtsdrehende und inactive Dibenzoylglycerinsäuremethylester wurde in Benzol, Aethylendibromid, Nitrobenzol und Essigsäure kryoskopisch auf die Molekulargröfsen, sowie auf die optische Drehung untersucht; der racemische Ester erwies sich als in seine Componenten zerfallen, während der active Ester je nach dem Lösungsmittel ein verschiedenes Molekulargewicht und verschiedene Drehungswerthe zeigte, wobei den höheren Werthen für das Molekulargewicht die kleinere Drehung entsprach und vice versa. Zur weiteren Aufklärung wurde noch der active Diacetylglycerinsäureäthylester in gleicher Weise studirt; es wird die Vermuthung ausgesprochen, dafs an den abweichenden Drehungen eine elektrolytische Dissociation in Säureion und Methyl-(oder Aethyl-)ion Schuld sei.

Edm. O. v. Lippmann. Bemerkungen zur Frage über die Ursache der Birotation [3]). In Anlafs der von Lobry de Bruyn und Alb. van Ehenstein, sowie H. Trey geäufserten Ansicht, dafs die Multirotation von Traubenzuckerlösungen in Umlagerungen stereochemischer Natur zu suchen sei, erinnert der Verfasser daran, dafs die gleiche Ansicht von ihm schon 1895 in seinem Werke „Chemie der Zuckerarten" niedergelegt sei.

C. Tanret. Sur les modifications moléculaires et la multirotation de sucres [4]). Für Galactose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Milchzucker und Glucose wird die Existenz mehrerer Isomeren mit verschiedenem Drehungsvermögen nachgewiesen: wonach die Multirotation, d. h. die Aenderung der Activität unter dem Einfluſs der Concentration, der Temperatur und des Lösungsmittels — sich aus dem Uebergang der einen Form in die andere erklärt.

Ph.-A. Guye et L. Chavanne. Étude sur la dissymétrie

---

[1]) Compt. rend. 122, 932—934. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 123—141. — [3]) Ber. 29, 203—204. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 15, 195—205, 349—361.

Digitized by Google

moléculaire: Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues [1]). Im ersten Theile werden die vorher von Guye und seinen Schülern, von Le Bel, Anschütz, Frankland, Walden, Walker, Purdie u. A. erbrachten optischen Materialien auf das sogenannte „Asymmetrieproduct" hin durchmustert; im zweiten experimentellen Theile werden die genauen Angaben über den Siedepunkt, die Dichte, molekulare Refraction, Molekularvolumen und das Drehungsvermögen bei ca. 20° und ca. 70° mitgetheilt, — das Material bestand aus den mit Zuhülfenahme des l-Amylalkohols erhaltenen rechtsdrehenden Estern 1. der Fettsäuren von der Ameisensäure bis herab auf Stearinsäure, sowie einigen Chlorsubstituten dieser Säuren, 2. der aromatischen einbasischen Säuren, 3. aus den Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Estern der d-Valeriansäure, 4. aus den Aethern des l-Amylalkohols mit den Fettalkoholen und dem Benzylalkohol.

Specielle Fälle.

Derivate ein- bis vierwerthiger Alkohole.

O. Schütz und W. Marckwald. Ueber optisch active Valeriansäure [2]). Synthetische 2-Methylbutansäure, $CH_3.CH_2.CH(CH_3).COOH$, wurde in das Brucinsalz verwandelt und dieses aus wässriger Lösung durch Krystallisation in das l- und d-valeriansaure Brucin, die isomorph sind, zerlegt. Angaben über Krystallform und Eigenschaften beider Salze. Die Siedepunkte der activen und i-Säure sind bei 173 bis 174° gefunden worden; für die l-Säure ist $d_{\frac{4}{4}}^{20} = 0{,}934$ und $[\alpha]_D = -17{,}85°$, für die i-Säure $d_{\frac{20}{20}} = 0{,}938$. Aufserdem finden sich Messungen über die Rotationsdispersion der l-Valeriansäure, sowie Angaben über verschiedene Salze; die Versuche zur Bromirung dieser Säure führten zu einer völlig *inactiven* 2-Brom-2-Methylbutansäure.

Thomas Purdie and Sidney Williamson. Etheral Salts of Optically Active Malic and Lactic acids [3]). Es werden aus den Silbermalaten und Methyl-, Aethyl-, n-Propyl- und n-Butyljodid einerseits, sowie durch Veresterung (mittelst Schwefelsäure oder Salzsäuregas) aus Säure und Alkohol andererseits die entsprechenden Ester gewonnen und auf ihre specifische Drehung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 177—195, 275-305. — [2]) Ber. **29**, 52—59. — [3]) Chem. Soc. J. **69**, 818—839.

Digitized by Google

untersucht; dabei ergaben sich durchweg höhere Werthe, als früher von Anschütz und Reitter, sowie von P. Walden ermittelt worden; eine Erklärung hierfür glauben die Verfasser in einer partiellen Racemisirung zu finden, welche bei Anwendung von freien Säuren stattfinde. — Ebenfalls mittelst der Silbersalz-, sowie der Schwefelsäuremethode wurde der l-Milchsäureäthylester, sowie Acetyl-l-milchsäureäthylester dargestellt, auch hier ergab sich dieselbe Beziehung wie bei den Aepfelsäureestern. Schliefslich wurde noch nach Walden's Methode die Umwandlung der d-Milchsäure in die l-Milchsäure vollzogen.

James Wallace Walker. Elektrolyse von i-Natriumlactat [1]). Hauptsächlich wurde Aldehyd als Zersetzungsproduct erhalten.

Ph.-A. Guye et Ch. Jordan. Recherches expérimentales sur les butanol-2-oïques (α-oxybutyrique) actifs [2]). Die racemische α-Oxybuttersäure wurde mit Hülfe des Brucinsalzes aus wässriger Lösung in das zuerst krystallisirende Brucinsalz der l-α-Oxybuttersäure und das aus den Mutterlaugen krystallisirende d-Säuresalz gespalten. Zur Charakterisirung der beiden activen Säuren wurden aus den Baryumsalzen und den Fettalkoholen mittelst Salzsäuregas die Ester dargestellt, deren Siedepunkte, Dichten, Molekularrefractionen, sowie $[\alpha]_D$-Werthe mitgetheilt werden; ferner wurden acidoxylirte Ester vom Schema $C_2H_5.CH(OA).COOR$ dargestellt und untersucht und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und -Bromid der active α-Chlor- und α-Brombuttersäureisobutylester isolirt.

L. Rügheimer. Versuche zur Darstellung optisch activer m-Methyl-p-Oxybenzoësäure [3]). Die aus o-Kresol dargestellte m-Methyl-p-Oxybenzoësäure wurde in das Cinchoninsalz übergeführt und aus schwach alkoholisch-wässriger Lösung krystallisirt; aus den ersten Fractionen wurde durch Salzsäure eine Säure abgeschieden, die merklich *links*drehend war. Da die Lösungen stark gefärbt waren, so konnten nur geringe Concentrationen untersucht werden. Die Resultate werden unter aller Reserve mitgetheilt.

A. Ladenburg. Das specifische Drehungsvermögen der Pyroweinsäure [4]). In Berichtigung früherer Angaben wird die specifische Drehung der Pyroweinsäure als von der Wassermenge nahezu unabhängig zu $[\alpha]_D^{22} = +9{,}89^0$ angegeben.

Thomas Purdie and G. Druce Lander. Preliminary Note on the Action of Alkyl Jodides on Silver Malate [5]). In weiterer

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1278—1279. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 474—498. — [3]) Ber. 29, 1967—1969. — [4]) Daselbst, S. 1254. — [5]) Chem. News 74, 290.

Digitized by Google

Verfolgung der in der obigen Arbeit (s. S. 47 f.) geschilderten Unterschiede bei den Estern verschiedener Darstellung wird constatirt, dafs die beobachtete Mehrdrehung bei den nach der Silbersalzmethode gewonnenen Estern von der Anwesenheit von Alkyloxybernsteinsäureestern herrührt, die bei dieser Reaction je nach der Natur des Alkyljodides in variabler Menge sich bilden; „die Versuche zeigen, dafs die Ester der Aepfelsäure und zweifelsohne auch aller anderen Hydroxysäuren nicht in reinem Zustande mit Hülfe des Silbersalzes und des Alkyljodides gewonnen werden können."

Percy Frankland and John Mac Gregor. Etheral Salts of Active and Inactive Monobenzoyl-, Dibenzoyl-, Diphenacetyl- and Dipropionylglyceric acids [1]). Die nachstehenden Ester der d-$CH_2(OH).CH(OH)COOH$ wurden hergestellt und zeigten die folgenden Eigenschaften:

d-Dibenzoylglycerinsäuremethylester, Schmp. 58 bis 59°,
$[\alpha]_D$ bei 80,5° = + 19,89°, bei 59,5° = + 22,13°.
i-Dibenzoylglycerinsäuremethylester, Schmp. 44 bis 46°,
d-Dibenzoylglycerinsäureäthylester, Schmp. 25°,
$[\alpha]_D$ bei 83° = + 19,95°, bei 16,5° = + 26,28°.
d-Dibenzoylglycerinsäurepropylester, flüssig,
$[\alpha]_D$ bei 87° = + 15,34°, bei 19,5° = + 20,71°.
d-Diphenylacetylglycerinsäuremethylester, flüssig,
$[\alpha]_D$ bei 14,5° = − 16,06°, bei 77,5° = − 14,10°.
d-Dipropionylglycerinsäuremethylester, flüssig,
$[\alpha]_D$ bei 15° = − 10,97°.

Aufserdem wurden noch (die beiden) Monobenzoylglycerinsäuremethylester, sowie -äthylester dargestellt. Zum Schlufs werden Betrachtungen über die Rolle der verschiedenen Gruppen für die Aenderung der Drehungswerthe angestellt.

B. Mervyn C. Marshall. The rotation of Aspartic acid [2]). Es wird für die aus dem gewöhnlichen Asparagin durch Salzsäure gewonnene Asparaginsäure die specifische Drehung $[\alpha]_D$ = + 6,08° für c = 0,3902 und t = 21,5° in Wasser ermittelt; die aus ihr durch Desamidirung erhaltene Aepfelsäure ergab bei c = 2,93 und t = 22° in Aceton $[\alpha]_D$ = − 5,33°; aufserdem wurden Messungen dieser Asparaginsäure in Säurelösung, sowie in Ammoniak vorgenommen, die Drehung in letzterem Lösungsmittel war negativ, die in der Salzsäure dagegen stark positiv.

A. Piutti. Ueber die Bildung des activen β-Asparagins [3]). Nach dem Verfahren Walden's wurde aus dem gewöhnlichen

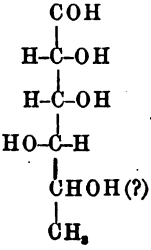
[1]) Chem. Soc, J. 69, 104—123. — [2]) Daselbst, S. 1022—1024. — [3]) Ber. 29, 2069—2071.

Digitized by Google

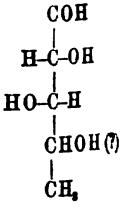
l-Asparagin die l-Bromsuccinaminsäure gewonnen, um aus dieser durch Bromsubstitution zu dem rechtsdrehenden Asparagin zu gelangen; die Versuche führten nur zu dem i-Aspartimid, welches seinerseits in ein Gemisch gleicher Theile d- und l-Asparagin verwandelt werden kann. — Durch Behandlung von Maleïnsäureanhydrid mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak erhält man gleichfalls als Endproduct dasselbe Gemisch beider natürlicher Asparagine, wobei etwa ein Viertel des angewandten Maleïnsäureanhydrids in β-Asparagin umgewandelt wird.

E. Schulze. Ueber die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen [1]). Es werden die zahlreichen Pflanzen angeführt, in denen das Glutamin von dem Verfasser sicher nachgewiesen ist.

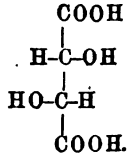
Emil Fischer. Configuration der Weinsäure [2]). Da alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, bisher aber in Bezug auf die Configuration dieser Säure eine Unsicherheit herrschte, so hat der Verfasser die Lösung dieser fundamentalen Frage wiederum versucht und folgendermafsen realisirt; ausgehend von der *Rhamnose*:



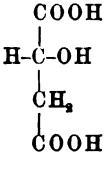
wurde nach Wohl's Verfahren eine *Methyltetrose* dargestellt:



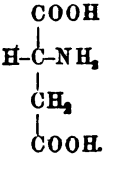
diese giebt bei der Oxydation *d-Weinsäure*:



Aus der Configuration der d-Weinsäure folgt für die daraus durch Jodwasserstoff gewonnene *d-Aepfelsäure*, sowie für die der letzteren correspondirende *Asparaginsäure* die Formel:



und



[1]) Ber. 29, 1882—1884. — [2]) Daselbst, S. 1377—1383.

Digitized by Google

An Zwischenproducten wurde bei dieser Beweisführung das Tetracetylrhamnonsäurenitril, $CH_3(CHO.C_2H_3O)_4.CN$, Schmelzpunkt 69 bis 70°, und daraus die Acetamidverbindung der Methyltetrose als süfsschmeckende Substanz vom Schmelzpunkt 201 bis 205° (corr.) gewonnen; hieraus wurde die bisher noch nicht krystallinisch erhaltene Methyltetrose dargestellt, ihr Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_2$, bildet gelbe Nadeln, die zwischen 171 und 174° (uncorr.) schmelzen.

W. Marckwald. Ueber ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure [1]). Durch eine kleine Modification des Bremer'schen Verfahrens läfst sich l-Weinsäure nahezu quantitativ aus Traubensäure gewinnen, wenn man in eine siedende, wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins einträgt und so viel Wasser hinzufügt, bis eine klare Lösung entsteht: beim Erkalten krystallisirt reines l-weinsaures Cinchonin aus.

W. Henneberg und Tollens. Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Weinsäure [2]). Versuche, in die Hydroxylgruppen der Weinsäure Methylen einzuführen, ergaben einen Körper $C_5H_6O_6 + {}^1/_2 H_2O$, vermuthlich *Monomethylenweinsäure* vom Schmelzpunkt 138 bis 140°; die genauere Untersuchung mufste wegen Mangel an Substanz unterbleiben. Bei *Schleimsäure* und *Glucose* gelang es nicht, Methylenverbindungen zu fassen.

A. Ladenburg. Die Imide der Weinsäure und Benzoylweinsäure [3]). Das Bitartrat des Methylamins wird bei seiner Schmelztemperatur 170° so lange erhitzt, als noch Wasser entsteht; aus dem Rückstande läfst sich ein schwerer löslicher Körper, *Methyltartrimid*, $C_5H_7NO_4$, vom Schmelzpunkt 178° isoliren, dessen Löslichkeit, Krystallform, Molekulargewicht und specifische Drehung in wässriger Lösung (z. B. für $p = 9{,}04$, $[\alpha]_D = + 193{,}6°$) mitgetheilt werden. Aus den Mutterlaugen läfst sich noch ein bei 152 bis 153° schmelzender Körper von derselben Zusammensetzung wie das Methyltartrimid, aber von geringerer Drehung, isoliren, welcher sich als ein Gemisch von d-Weinsäure- und Traubensäureimid erwies. Das *Aethyltartrimid*, $C_6H_9NO_4$, schmilzt bei 171 bis 174° und besitzt in Wasser und $p = 7{,}32$, $[\alpha]_D = + 165{,}6°$. Auch hier findet man in den Mutterlaugen ein weiteres, bei 160 bis 162° schmelzendes Aethylimid, das in Analogie mit dem Methylderivate als ein Gemenge von d- und racemischer Säure aufgefafst wird. *Benzoylmethyltartrimid*, $C_{12}H_{11}NO_5$, schmilzt bei

[1]) Ber. 29, 42—43. — [2]) Ann. Chem. 292, 53—55. — [3]) Ber. 29, 2710—2718.

Digitized by Google

160 bis 161°; Dibenzoylmethyltartrimid krystallisirt mit Krystallalkohol als $4\,C_{19}H_{15}NO_6 . 3\,C_2H_6O$ und schmilzt bei 68°; wird aus diesem Product der Alkohol bei 100° vertrieben, so erhält man ein *α-Dibenzoyltartrmethylimid*, $C_{19}H_{15}NO_6$, vom Schmelzpunkt 56°, das bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter unter dem Schmelzpunkt liegender aber rascher in die *β-Verbindung*, $C_{19}H_{15}NO_6$, vom Schmelzpunkt 106° bis 107° sich umwandelt; andererseits wandelt sich diese beim Schmelzen in die α-Form zurück. Die Molekulargewichte beider stereoisomerer Modificationen sind im Benzol nahezu gleich, ihre specifische Drehung in Essigester ergab sich

für die α-Verbindung:		für die β-Verbindung:	
$p = 7{,}93$	$[\alpha]_D = +183{,}9°$	$p = 7{,}93$	$[\alpha]_D = +188{,}8°$
$p = 15{,}83$	$[\alpha]_D = +185{,}7°$	$p = 15{,}84$	$[\alpha[_D = +189{,}8°$

Die hier vermuthete Stereoisomerie soll nur durch einen asymmetrischen Stickstoff erklärt werden können.

Henry Fay. The action of light on some organic acids in the presence of uranium salts. — Ueber die Zersetzung der Weinsäure [1]). Die aus Weinsäure und Uranylnitrat hergestellte klare gelbe Lösung verwandelt sich im Sonnenlicht in eine tief grüne Flüssigkeit, aus welcher nach wenigen Stunden eine hellgrüne Verbindung von der Zusammensetzung $U_6H_{12}O_{16}$ sich ausscheidet; am leichtesten findet die Bildung des letzteren Körpers statt bei Anwendung von 1 Molekel Uranylnitrat auf 1 Molekel Weinsäure und beim Erwärmen. Eine Gasausscheidung aus der Flüssigkeit tritt nicht auf.

Henry J. Horstman Fenton. The Constitution of a new dibasic acid, resulting from the oxidation of tartaric acid. — Für die früher durch Oxydation der Weinsäure mit Hülfe von Eisensalzen erhaltene Säure $C_4H_4O_6 . 2\,H_2O$ wird der Constitutionsnachweis geführt; die Einwirkung von Phenylhydrazin liefert aus der Säure das Salz $C_6H_4O_6 . 2\,N_2H_3C_6H_5$, Schmelzpunkt etwa 140°, Hydroxylamin ergab das normale Salz vom Schmelzpunkt 115 bis 117°; Acetylchlorid wandelt den Dimethylester der Säure in das Diacetylproduct vom Schmelzpunkt 101,5° um: $COOCH_3 . (CO.COCH_3)_2 . COOCH_3$; aus der freien Säure gab Acetylchlorid das Diacetylanhydrid, $O\langle \begin{matrix} CO.CO.COCH_3 \\ \| \\ CO.CO.COCH_3 \end{matrix}$, vom Schmelzpunkt 98°,

[1]) Americ. chem. J. 18, 283—284.

Digitized by Google

während Benzoylchlorid das Dibenzoylanhydrid, $O\begin{<}CO.CO.COC_6H_5\\CO.CO.COC_6H_5\end{>}$, Schmelzpunkt 167 bis 168°, lieferte; ferner wurde die Einwirkung von Anilin und Bromwasserstoff studirt. Nach Allem ergiebt sich, daſs der ursprünglichen Säure die Constitution $\begin{matrix}COOH\\|\\C.OH\\\|\\COH\\|\\COOH\end{matrix}$ zukommt und sie eine *Dihydroxymaleïnsäure* darstellt.

Behandelt man diese α-Säure in Eisessig mit Bromwasserstoff bis zur Sättigung, so erhält man eine β-Säure, $C_4H_4O_6.2H_2O$, die in Prismen oder Nadeln krystallisirt, während die α-Säure in Blättchen auftritt; das saure Anilinsalz der β-Säure ist stabiler als das der α-Säure, dagegen geben beide mit Eisenchlorid und Alkali dieselbe Violettfärbung: die β-Säure wird danach als *Dihydroxyfumarsäure* angesprochen. Neben der β-Säure entsteht noch eine beim Kochen in diese sich verwandelnde Lactonsäure, $\begin{matrix}COOH.C—O\\\|\quad|\\HO.C.CO\end{matrix}$.

H. Causse. Sur le tartrate de phenylhydrazine et ses dérivés [1]). Bitartrat des Phenylhydrazins,

$$N\begin{<}\begin{matrix}H.COOH.(CHOH)_2.COOH\\C_6H_5\end{matrix}\\N\begin{<}H.COOH.(CHOH)_2.COOH\\H\end{>}\end{>},$$

Schmelzpunkt 118 bis 119°; dreht in wässriger Lösung stark nach links und giebt ein Monokalium-, sowie ein Baryumsalz, desgleichen ein Antimonylsalz, ein Chlorhydrat und Sulfat, die sämmtlich in wässriger Lösung linksdrehend sind; ferner ein Benzoat, das in Alkohol nach links dreht, ein Amid,

$$N\begin{<}\begin{matrix}H.COOH.(CHOH).CO\\C_6H_5\end{matrix}\\N\begin{<}H.COOH(CHOH)_2.COOH\end{>}\end{>},$$

vom Schmelzpunkt 225° und mit starker Linksdrehung in Wasser, sowie ein linksdrehendes Reactionsproduct mit gewöhnlichem Aldehyd.

Albert Colson. Essai sur le dosage polarimétrique de l'acide

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 661—666; Compt. rend. 122, 940—942.

Digitized by Google

tartrique. Durch frühere Messungen wurde nachgewiesen, dafs das Aethylendiaminsalz der d-Weinsäure die Formel

$$\begin{array}{l} CHOH.COOH.H_2N.CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CHOH.COOH.H_2N\ CH_2 \end{array}$$

und eine der Concentration proportionale Rechtsdrehung besitzt; es wird der Temperatureinfluſs studirt und eine Formel für die Bestimmung der Weinsäure ermittelt: $q = 0{,}1965\ n$, wo n die Zahl der Minuten bedeutet, welche an einem Halbschattenapparate bei einer Rohrlänge von 0,20 m abgelesen werden, und q den Gehalt an Weinsäure pro Liter Lösung ausdrückt.

Hermann Wende. Die Imide der Traubensäure [1]). Beschrieben werden: das Methylimid, $(CHOH)_2(CO)_2NCH_3$, Schmelzpunkt 157 bis 158°, erhalten aus dem bei 188° schmelzenden Biracemat des Methylamins; aus dem Biracemat des Aethylamins (Schmelzpunkt 142 bis 143°) entsteht das Aethylimid (Schmelzpunkt 179°), aus dem Propylaminsalz (Schmelzpunkt 147°) das Propylimid; das Anilinsalz, $C_{10}H_{13}NO_6.H_2O$ (Schmelzpunkt 173°), liefert das Phenylimid, $C_{10}H_9NO_4$ (Schmelzpunkt 235 bis 236°), das Benzylaminsalz (Schmelzpunkt 178°) liefert das Benzylimid, $C_{10}H_{11}NO_4$ (Schmelzpunkt 168°).

George G. Henderson und John M. Barr. The action of certain acidic oxides on Salts of hydroxy-acids [2]). Bei der Einwirkung von Antimonoxyd, Arsenoxyd, Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd auf die sauren Salze der *Aepfelsäure*, *Weinsäure*, *Schleimsäure*, *Mandelsäure*, *Salicyl-* und *Gallussäure* wurden folgende Verbindungen isolirt:

Aus dem Malat: $2Sb_2O.(C_4H_4O_5K)_4$, $Sb_2O(C_4H_5O_5)$, $7H_2O$; aus dem Mucat: $2SbO(NH_4)C_6H_8O_8$, $(NH_4)C_6H_9O_8$, $7H_2O$, sowie $SbONaC_6H_8O_8$, $3H_2O$; aus dem Tartrat: $MoO_2(NaC_4H_4O_6)_2$, $3H_2O$ und $WO_2(NaC_4H_4O_6)_2$, $5H_2O$.

J.-A. Muller. Sur le dosage des acides lactique et succinique libres dans les vins [3]). Die Säuren werden in ihre Baryumsalze übergeführt, welche nun vermöge der Leichtlöslichkeit des Baryumlactats in 80 proc. Alkohol getrennt werden.

J.-A. Muller. Sur l'acide lactique contenu dans les vins d'Algérie [4]). In 14 untersuchten algerischen Rothweinen schwankte die Milchsäuremenge zwischen 0,52 bis 4,54 Proc.

J.-A. Muller. Sur la volatilisation de l'acide lactique et de ses anhydrides à la température ordinaire et sur l'entraîne-

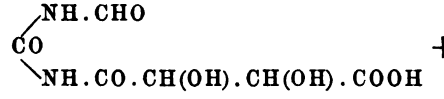
[1]) Ber. 29, 2719—2721. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1451—1457. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1203—1206. — [4]) Daselbst, S. 1210—1213.

Digitized by Google

ment de l'acide lactique par la vapeur d'eau [1]). Beim Einengen der wässrigen Lösung im Vacuum neben Aetzkali verliert die Säure erheblich durch Verflüchtigung, der gleiche Verlust tritt beim Eindunsten einer ätherischen Lösung ein; je reicher die Säure an Anhydrid ist, um so weniger verflüchtigt sich, dagegen ist das Lactid schon in der Kälte flüchtig; wässrige Lösungen der Milchsäure können, selbst in der Wärme, ohne nennenswerthe Verluste der Säure durch Verflüchtigung mit Wasserdämpfen concentrirt werden.

L. Lindet. Caractérisation et extraction des acides citrique et malique au moyen de la quinine et de la cinchonine [2]). Die sauren Chinin- und Cinchoninsalze der Citronen- und Aepfelsäure besitzen in Methylalkohol eine verschiedene Löslichkeit, so dafs es leicht wird, mit deren Hülfe diese Säuren zu unterscheiden und aus den Pflanzensäften zu extrahiren.

Th. v. Gorski. Ueber einige Formylharnstoffderivate. Formylracemursäure [3]). Aus molekularen Mengen von Formylharnstoff und Traubensäure dargestellt:



schmilzt bei 256° (unter Zersetzung).

Hugo Schiff. Weiteres zur Constitution der Gerbsäure [4]). Günther und Schiff haben (1895) gezeigt, dafs die Tanninlösungen optisch activ sind und zwar rechtsdrehend, während die künstliche Gerbsäure inactiv ist. Zum Vergleich wurde nun noch Pentacetylgerbsäure dargestellt und polarisirt. Die nachstehenden Drehungen beziehen sich auf 1 procentige Lösungen für 100 mm Rohrlänge.

	in Wasser	in Alkohol u. Essigsäure	Essigsäure
Gerbsäure . . . . $\alpha =$	0,50°	0,17°	—
daraus			
Pentacetylgerbsäure $\alpha =$	—	0,17°	0,20°

Die von Schiff aufgestellte Ketoformel der Gerbsäure läfst sich nach neueren Versuchen nicht halten und damit fällt auch die vorgeschlagene und vorläufig einzig mögliche Formel mit einem asymmetrischen Kohlenstoff; da die Anwesenheit von Fremdkörpern,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1206—1210. — [2]) Daselbst, S. 1160—1163. — [3]) Ber. 29, 2050. — [4]) Chemikerzeit. 20. 865—866.

Digitized by Google

etwa Glucose, schwerlich die grofse spec. Drehung des Tannins bewirken kann, so ist zu schliefsen, dafs das Tannin *selbst* die Activität hervorruft.

Kohlehydratgruppe.

C. Tanret. Sur les modifications moléculaires et la multirotation des sucres [1]).

Arabinose, in kaltem Wasser gelöst, giebt eine spec. Drehung $[\alpha]_D = + 175^0$, welcher Werth allmählich auf $[\alpha]_D = + 104$ bis 105^0 fällt. Die erste Drehungsgröfse gehört der α-Arabinose an, während der constante Endwerth der β-Modification zukommt. Die letztere Modification ist isolirt und näher untersucht worden; während die Concentration keinen nennenswerthen Einfluſs ausübt, verändert die Temperatur stark die Drehung, indem z. B. für $t = 55^0$ $[\alpha]_D = 88{,}61^0$, für $t = 12^0$ $[\alpha]_D = 105{,}54^0$; in Alkohol liefert die Arabinose eine kleinere Drehung als in Wasser, was vielleicht durch die Bildung einer γ-Modification hervorgerufen wird. Die β-Modification wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in α-Arabinose um.

α-Rhamnose, $C_6H_{12}O_5.H_2O$, ist anfangs linksdrehend, $[\alpha]_D = > - 7^0$, wird jedoch bald rechtsdrehend; der Schmelzpunkt ist 87 bis 88^0. Die dehydratisirte Rhamnose schmilzt bei 108^0 und besitzt die spec. Drehung $[\alpha]_D = + 12^0$, welcher Werth bald auf $[\alpha]_D = + 10^0$ sinkt, — diese Anhydro-Rhamnose scheint ein Gemenge von β- und γ-Rhamnose zu sein. Die β-Rhamnose wird gewonnen, indem man 1 Thl. gewöhnlicher Rhamnose in 0,5 Thln. kochenden Wassers löst, dazu 5 Thle. absoluten Alkohols und 9 Thle. Aether giebt, wobei nach kurzer Zeit die α-Form sich ausscheidet; fügt man zum Filtrat noch weiter Aether, so fällt die β-Modification aus, welche in feinen prismatischen Nadeln mit $^1/_2$ H_2O krystallisirt und $[\alpha]_D = + 12{,}7^0$ besitzt, in feuchter Luft 4,5 Proc. Wasser aufnimmt und nunmehr $[\alpha]_D = - 6{,}6^0$ aufweist. Entwässert man die β-Modification, so geht sie in die γ-Form über mit dem Anfangswerth $[\alpha]_D = + 22{,}8^0$, welcher jedoch im Laufe von anderthalb Stunden auf $[\alpha]_D = + 10{,}1^0$ fällt; Zufügen von 1 Proc. Pottasche bewirkt diesen Niedergang sofort; in feuchter Luft nimmt die γ-Form Wasser auf und wandelt sich zurück in α-Rhamnose. Wasserfreie β-Rhamnose erhält man

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 195—205, 349—361.

Digitized by Google

beim Auflösen von (bei 90 bis 100°) entwässerter Rhamnose in Alkohol und Krystallisirenlassen, sie besitzt eine beständige Drehung $[\alpha]_D = + 10{,}1°$ und wandelt sich nicht — wie das Hydrat des β-Isodulcits — in γ-Rhamnose um, dagegen tritt die Umwandlung in α-Rhamnose ein beim Anziehen von Feuchtigkeit, sowie beim Auflösen in absolutem Alkohol und Stehenlassen. — Alle anhydrisirten Rhamnosen schmelzen bei 108°; die α- und γ-Modificationen wandeln sich in wässriger Lösung in β-Rhamnose um, und die β-Form geht rückwärts (in Alkohol) in α-Rhamnose über.

Xylose giebt beim Eindampfen der Lösung nur α-Xylose (Anfangswerth $[\alpha]_D = + 78°$), während beim Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol und Aether ein Gemisch der α- und β-Form (mit dem Anfangswerth $[\alpha]_D = + 31{,}6°$) ausfällt.

Glucose in wässriger Lösung giebt den Anfangswerth $[\alpha]_D = > 100°$, welcher bald auf $[\alpha]_D = 52°$ sinkt; dampft man diese Lösung bei 92° zur Krystallisation ein, so erhält man die *β-Glucose* mit $[\alpha]_D = + 52{,}5°$, während bei höheren Temperaturen die schwächer drehende *γ-Form* $[\alpha]_D < 39{,}6°$, bei niedrigen Temperaturen die α-Glucose mit $[\alpha]_D = 106°$ sich ausscheidet. Fällt man eine concentrirte wässrige Glucoselösung mit absolutem Alkohol, so erhält man einen Theil reiner γ-Glucose $[\alpha]_D < + 22{,}5°$.

Galactose besitzt die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = + 135°$, welche auf $[\alpha]_D = + 81{,}6°$ sinkt, — diese α-Form wandelt sich in die β-Modification um; löst man in der Wärme die Galactose in Alkohol auf, so bemerkt man eine weitere Erniedrigung der spec. Drehung bis auf $[\alpha]_D = + 53°$, — es entsteht die γ-Form. Die *α-Galactose* entsteht beim langsamen Eindampfen einer gesättigten alkoholischen Lösung in der Wärme; die *β-Galactose* erhält man durch Fällen der concentrirten (den Endwerth $[\alpha]_D = 82°$ zeigenden) wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol. Die *γ-Form* erhält man, wenn man in 30 g Wasser 12 g Galactose und 0,03 g Natriumphosphat (mit einem Tropfen Schwefelsäure neutralisirt) löst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Abkühlen wird mit 240 ccm absolutem Alkohol gefällt. In Wasser gelöst, giebt sie die spec. Drehung $[\alpha]_D = + 53{,}25°$, welche in etwa zwei Stunden auf $[\alpha]_D = + 81{,}6°$ ansteigt, — die γ-Form hat sich in die β-Form verwandelt.

Milchzucker, α-Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$, hat die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = + 88°$, welche bald auf $[\alpha]_D = + 53°$ sinkt, d. h. es tritt eine Umformung in *β-Lactose* ein; die Reindarstellung derselben geschieht durch kurzes Erhitzen der concentrirten wässrigen Lösung auf 100° und Fällen der erkalteten Lösung

Digitized by Google

mit absolutem Alkohol, — die β-Form besitzt nur die Hälfte des Krystallwassers, wie die α-Lactose und weist eine spec. Drehung $[\alpha]_D = + 54{,}6^0$ auf. Die *γ-Lactose* ist schon von Erdmann isolirt worden ($[\alpha]_D = + 39$ bis 40^0), enthält jedoch noch etwas von der β-Form, von welcher sie durch Behandeln mit Alkohol getrennt wird; die reine γ-Lactose hat eine spec. Drehung $[\alpha]_D = + 34{,}5^0$ und wandelt sich, gleich der α-Form, in wässriger Lösung in β-Lactose um. Die γ- und β-Lactosen ergaben in wässriger Lösung das normale Molekulargewicht für $C_{12}H_{22}O_{11}$.

C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose [1]).

Mannose giebt mit Ammoniak in methylalkoholischer Lösung ein *Amidoderivat*, $C_{12}H_{23}O_{10}N$, in dem 2 Mol. Mannose mit 1 Mol. NH_3 unter Wasserverlust sich condensiren, der Schmelzpunkt liegt bei 158^0, die spec. Drehung $[\alpha]_D = - 28{,}3^0$; mit Säure gekocht, regenerirt das Ammoniakderivat Mannose von $[\alpha]_D = + 14{,}3^0$. Aus *Sorbose* wurde in derselben Weise das *Sorbosamin*, $C_6H_{13}NO_4$, erhalten, welches indessen sehr unbeständig ist und allmählich Ammoniak verliert. Das früher beschriebene *Galactosamin* verliert beim Kochen mit absolutem Methylalkohol die Hälfte seines Ammoniaks und liefert, wie die Mannose, das *Amin*, $C_{12}H_{23}O_{10}N$, dessen spec. Drehung in absolutem Methylalkohol $[\alpha]_D =$ ca. $+ 22^0$ beträgt.

W. F. Lawrence. Ueber Verbindungen der Zucker mit dem Aethylen-, Trimethylen- und Benzylmercaptan [2]). Unter dem Einfluſs von concentrirter Salzsäure wurden aus den angeführten Zuckern und den genannten mehrwerthigen Mercaptanen die folgenden Mercaptale erhalten:

Glucoseäthylenmercaptal, $CH_2OH.(CHOH)_4CH\left\langle\begin{matrix}S-CH_2\\ |\\ S-CH_2\end{matrix}\right.$,

Schmelzpunkt 143^0 (uncorr.), $[\alpha]_D^{20} = - 10{,}81^0$ in Wasser;

Mannoseäthylenmercaptal, $C_6H_{12}O_5.C_2H_4S_2$, Schmelzpunkt 153 bis 154^0 (uncorr.), $[\alpha]_D^{20} = + 12{,}88^0$ in Wasser;

Galactoseäthylenmercaptal, Schmelzpunkt 149^0 (uncorr.), *Arabinoseäthylenmercaptal*, Schmelzpunkt 154^0 (uncorr.);

Rhamnoseäthylenmercaptal, $CH_3.C_5H_9O_4.C_2H_4S_2$, Schmelzpunkt 169^0 (uncorr.);

Glucosetrimethylenmercaptal, $CH_2OH.(CHOH)_4CH<\begin{matrix}S.CH_2\\ S.CH_2\end{matrix}>CH_2$,

Schmelzpunkt 130^0 (uncorr.);

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 81. — [2]) Ber. 29, 547—552.

Digitized by Google

Arabinosetrimethylenmercaptal, $C_5H_{10}O_4 . S_2C_3H_6$, Schmelzpunkt 150° (uncorr.), — Galactose- und Xylosetrimethylenmercaptal zeigten keine Neigung zum Krystallisiren;

Glucosebenzylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$, Schmelzpunkt 133° (uncorr.);

Galactosebenzylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$, Schmelzpunkt 130° (uncorr.);

Rhamnosebenzylmercaptal, $CH_3 . C_5H_9O_4(SC_7H_7)_2$, Schmelzpunkt 125°;

Arabinosebenzylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(SC_7H_7)_2$, Schmelzpunkt 144°.

Die *Fructose* scheint ebenso wie mit den einwerthigen auch mit den zweiwerthigen Mercaptanen sich nicht verbinden zu können; die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab für Glucoseäthylen- und -trimethylenmercaptal die normalen Werthe; gegen 5 procentige Salzsäure sind die Mercaptale verhältnifsmäfsig sehr beständig, dagegen werden sie durch Brom leichter gespalten.

W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. Sur quelques nouvelles hydrazones de sucres; les naphtylhydrazones et les phenylhydrazones alkylées [1]). Nachstehende *Phenylhydrazone* werden dargestellt und in Bezug auf Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit und specifische Dichte beschrieben:

Methylphenylhydrazon der

Mannose . .	Schmelzpunkt	178°,	$[\alpha]_D$ =	+ 8,6°	(in Methylalkohol)	
Arabinose. .	„	161°,	„ =	+ 4,3°	„	„
Rhamnose. .	„	124°,	„ =	— 0,3°	„	„
Galactose . .	„	180°,	„ =	—	„	„

Aethylphenylhydrazon der

Mannose . .	Schmelzpunkt	159°,	$[\alpha]_D$ =	+ 14,6°	(in Methylalkohol)	
Arabinose. .	„	153°,	„ =	0	„	„
Rhamnose. .	„	123°,	„ =	— 11,6°	„	„
Galactose . .	„	169°,	„ =	0	„	„

Amylphenylhydrazon der

Mannose . .	Schmelzpunkt	134°,	$[\alpha]_D$ =	+ 9,2°	(in CH_3OH)	
Arabinose. .	„	120°,	„ =	—	„	„
Rhamnose. .	„	99°,	„ =	— 6,4°	„	„
Galactose . .	„	116°,	„ =	+ 4,4°	„	„
Glucose . . .	„	128°,	„ =	— 6,4°	„	„
Lactose . . .	„	123°,	„ =	— 8,6°	„	„

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 97—99, 225—229.

Digitized by Google

Allylphenylhydrazon der

Galactose . . .	Schmelzpunkt	157°,	$[\alpha]_D$	=	− 8,6°	(in CH_3OH)
Mannose . . .	„	142°,	„	=	+ 25,7°	„ „
Arabinose. . .	„	145°,	„	=	0	„ „
Rhamnose . .	„	135°,	„	=	0	„ „
Glucose. . . .	„	155°,	„	=	− 5,3°	„ „
Lactose. . . .	„	132°,	„	=	− 14,6°	„ „
Melibiose . . .	„	197°,	„	=	+ 21,2°	„ „

Benzylphenylhydrazon der

Galactose . . .	Schmelzpunkt	154°,	$[\alpha]_D$	=	− 17,2°	(in CH_3OH)
Mannose . . .	„	165°,	„	=	+ 29,8°	„ „
Arabinose . .	„	170°,	„	=	− 14,6°	„ „
Rhamnose . .	„	121°,	„	=	− 6,4°	„ „
Glucose. . . .	„	150°,	„	=	− 33,0°	„ „
Lactose. . . .	„	128°,	„	=	− 25,7°	„ „

β-Naphtylphenylhydrazon der

Galactose . . .	Schmelzpunkt	167°,	$[\alpha]_D$	=	+ 24,8°	(in CH_3OH)
Mannose . . .	„	157°,	„	=	+ 16,8°	„ „
Arabinose. . .	„	141°,	„	=	+ 22,5°	„ „
Rhamnose. . .	„	170°,	„	=	+ 8,4°	„ „
Glucose. . . .	„	95°,	„	=	+ 40,2°	„ „
Lactose. . . .	„	203°,	„	=	0	„ „
Melibiose . . .	„	135°,	„	=	+ 15,9°	„ „
Xylose	„	70°,	„	=	+ 18,6°	„ „
Maltose. . . .	„	176°,	„	=	+ 10,6°	„ „

Sämmtliche Hydrazone können bei der Diagnose oder Trennung der Zucker grofse Dienste leisten.

C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb[1]).

Svoboda[2]) hat in seiner Studie über die Wirkung von wässrigen Lösungen des basischen Bleiacetats auf einige Zucker (Glucose, Fructose, Lactose, Maltose und Galactose) den Drehungsrückgang derselben constatirt und die Möglichkeit einer Zerstörung der Zucker wegen der basischen Natur des Bleisalzes ausgesprochen. Verfasser weisen berichtigend darauf hin, dafs keine Zerstörung, wohl aber eine intramolekulare Umlagerung hierbei Platz greife, wie sie das für die verschiedenen Alkalien früher nachgewiesen haben. Sie dehnen ihre Untersuchungen nunmehr auf das Bleihydroxyd aus und finden, dafs die Wirkung dieses basischen Mediums anders ist, als für die Alkalien und Kalk, indem Glucose, Mannose, Fructose und Galactose in Gegenwart

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 92—96. — [2]) Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. 1896, 107—135.

Digitized by Google

von KOH eine andere Drehungsänderung aufweisen, als in Gegenwart von $Pb(OH)_2$, dagegen wurde der Milchzucker und die Maltose durch beide Reagentien in gleicher Weise beeinflufst. Zum Schlufs wird in einer kleinen Tabelle die oft erhebliche Beeinflussung von $[\alpha]_D$ für verschiedene Zucker durch Bleiacetat illustrirt. — Vergleiche auch Pellet[1]).

E. Davidis. Ueber Aldazine, Ketazine und Benzosazine von Aldosen und Ketosen[2]). Aus Glucose und Hydrazinhydrat wurde das *Glucosealdazin*, $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\[CHOH]_4\\|\\CH{=}N{-}N{=}CH\end{matrix}\begin{matrix}CH_2OH\\|\\[CHOH]_4\\|\\CH\end{matrix}$, als ein mikrokrystallines Pulver erhalten, das bei 80° zu sintern beginnt und durch verdünnte Säuren rückwärts in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Hydrazin gespalten wird; in analoger Weise und mit analogen Eigenschaften wurden erhalten: *Arabinosealdazin*, $CH_2(OH).[CHOH]_3CH{=}N{-}N{=}CH{-}[CHOH]_3.CH_2(OH)$, *Fructoseketazin*, $\begin{matrix}CH_2(OH).[CHOH]_3{-}C{=}N{-}\\|\\CH_2(OH)\end{matrix}\begin{matrix}N{=}C{-}[CHOH]_3.CH_2(OH)\\|\\CH_2(OH)\end{matrix}$; *Glucosebenzosazon*, $CH_2(OH)CH(OH).[C{=}N{-}NHCOC_6H_5]_3.CH{=}N{-}NH.COC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 256 bis 257°, Lävulose liefert ein mit diesem identisches Product. Im Gegensatz zu früheren Angaben wurde gefunden, dafs *Arabinosebenzhydrazid* bei 211 bis 212° und Dextrosebenzhydrazid bei 195 bis 196° schmolz.

Berthelot et G. André. Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides et spécialement à la production de l'acide carbonique[3]). Glucose, Fructose, Galactose und Maltose wurden unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren, namentlich Phosphorsäure, unterworfen und auf die Reactionsproducte: unzersetzten Zucker, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Huminsäure, Ameisensäure, Lävulinsäure, Furfurol, Wasser — untersucht.

J. H. Long. On the Inversion of Sugar by Salts[4]). Verfasser hat gefunden, dafs fast alle Salze von Schwermetallen langsam auf Rohrzucker invertirend wirken, welche Erscheinung durch die hydrolytische Spaltung der untersuchten Salze erklärt und qualitativ und quantitativ gemessen wurde; M = Molekulargewicht und C = Inversionsconstante bei Anwendung der vorangesetzten Salze:

---

[1]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 233. — [2]) Ber. **29**, 2308—2311. — [3]) Compt. rend. **123**, 567—580. — [4]) Americ. Chem. Soc. J. **18**, 120—130, 693—717.

Digitized by Google

	C	Hydrolyse des Salzes in Proc.
Bleinitrat	0,00244	0,096
Manganchlorid	0,00095	0,035
Mangansulfat	0,00052	0,020
Ferrosulfat	0,00085	0,033
Ferro-Ammonsulfat	0,00068	0,026
Zinksulfat	0,00040	0,016
Ferrochlorid	0,00164	0,063
Ferrobromid 0,54 *M*	0,00300	0,109
Ferrojodid	0,00198	0,078
Kalium-Aluminiumsulfat *M*/4	0,01835	1,440
Cadmiumchlorid 0,94 *M*	0,01000	2,080

James Henderson. Action of Sugars on Ammoniacal Silver Nitrate [1]). Es werden die Bedingungen präcisirt, unter welchen *Dextrose*, *Lävulose* und *Galactose* in Gegenwart von ammoniakalischer Silberlösung ein constantes Verhalten zeigen und bestimmt werden können; *Rohrzucker*, *Stärke* und *Dextrin* üben unter denselben Bedingungen keine Reductionswirkung aus, während *Lactose* und *Maltose* wohl reducirend wirken, aber keinen constanten Factor ermitteln lassen.

Louis Kahlenberg und Oswald Schreiner. Ueber Borsäure und ihre Salze [2]). Es werden u. a. die Verbindungen der Borate mit *mehrwerthigen Alkoholen* (Mannit, Erythrit, Glycerin, Glycol) auf das Molekulargewicht mittelst der Gefriermethode, sowie auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht, und die bei wechselnden Boraxmengen in wässrigen Lösungen sich abspielenden Reactionen klargestellt.

F. Framm. Ueber die Zersetzung von Monosacchariden durch Alkalien [3]). Die bei der Moore'schen Probe durch Einwirkung von Alkalien auf Lösungen der Kohlehydrate entstehende Gelb- bis Braunfärbung hängt in Bezug auf Intensität von der Temperatur und der Menge des Alkalis ab; je höher die Temperatur und die Concentration des Alkalis, um so stärker ist die Färbung und Zersetzung des Zuckers. Während das Licht ohne Einfluss ist, wird die Gelbfärbung vermieden, wenn der alkalischen Zuckerlösung fortwährend Luftsauerstoff zugeführt wird, vorausgesetzt, dafs die Temperatur nicht über 45° steigt; hierbei entstehen bei der *d-Glucose* als Zersetzungsproducte Ameisensäure und Aldehyd, bei der *Galactose* Ameisensäure, bei *d-Fructose* nur Ameisensäure, während die *Arabinose* sich wie d-Glucose verhielt; in keinem Fall konnte in dem Reactionsproduct Milchsäure nachgewiesen werden.

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 145—154. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 547—568. — [3]) Chem. Centr. 1896, II, 824—825.

Digitized by Google

Karl Stiepel. Die Inversion von Zuckerlösungen mittelst schwefliger Säure[1]). 10- bis 50proc. reine Zuckerlösungen wurden bei 30 bis 80° der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt und die Invertzuckermenge ermittelt; es ergab sich, dafs die Inversion durch Schwefligsäure nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz in Analogie mit allen anderen Säuren verläuft; in unreinen, Salze enthaltenden Zuckerlösungen ist bei niederen Temperaturen der Verlauf ein ganz analoger.

J. Bougault. Action du chlorure de Soufre sur la pentaérythrite[2]). Die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Pentaerythrit, $C_5H_8(OH)_4$, liefert 1. den *Ester:* $SO_3{=}(CH_2)_2{=}C{=}C{-}(CH_2)_2{=}SO_3$, welcher neutral reagirt und bei 153 bis 154° schmilzt, 2. den Ester: $(CH_2OH)_2{=}C{=}C{=}(CH_2Cl)_2$, der bei 65° schmilzt, im Vacuum zwischen 150 bis 155° destillirt und klinorhombisch krystallisirt.

Berthelot et G. André. Recherches sur l'arabinose[3]). Die Einwirkung von Wasser und Säuren auf Arabinose, $COH.(CHOH)_3.CH_2OH$, wird studirt; bei 100° der Destillation unterworfen, ergab eine verdünnte Arabinoselösung keine Spur von Furfurol, dagegen erhielt man beim Erhitzen auf 200° ca. 30 Proc. Furfurol; mit ansteigenden Mengen wässriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt, erhielt man kein oder nur spurenhaft Furfurol und gegen 50 Proc. Humussubstanz; wurde im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von verdünnten Säuren (Phosphorsäure) aus dem Oelbad destillirt, so resultirte Furfurol und Kohlensäure.

Emil Fischer. Krystallisirte wasserfreie Rhamnose[4]). Zur Berichtigung der Angaben Tanret's (s. o. Ref.) wird mitgetheilt, dafs der Verfasser schon früher die wasserfreie Rhamnose (γ-Rhamnose Tanret's) isolirt, den Schmelzpunkt beim schnellen Erhitzen bei 122 bis 126° und die spec. Drehung $[\alpha]_D = +\ 31{,}5°$ ermittelt hat. Vergl. dazu Tanret[5]).

Emil Fischer und Heinrich Herborn. Ueber Isorhamnose[6]). Rhamnose wurde durch Oxydation mit Bromwasser in Rhamnonsäure, bezw. Rhamnolacton übergeführt und dieses durch Erhitzen mit Pyridin in die Isorhamnonsäure umgelagert; letztere wurde gereinigt durch das bei 167° (corr.) schmelzende Brucinsalz. Der Schmelzpunkt des Isorhamnolactons, $C_6H_{10}O_5$, ist unscharf (152 bis 154° corr.), in Wasser ist seine spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -\ 62{,}02°$, welche nach 24 Stunden auf den constanten

---

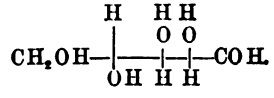
[1]) Chem. Centr. 67, II, 890—891, 1022. — [2]) Compt. rend. 123, 187—189. — [3]) Daselbst, S. 625—631. — [4]) Ber. 29, 324—325. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 15, 546—547. — [6]) Ber. 29, 1961—1967.

Digitized by Google

Endwerth $[\alpha]_D = -5{,}21^0$ gesunken ist; das Phenylhydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, hat den Schmelzpunkt 148 bis 152°. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Isorhamnonsäure über in Xylotrioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, Schmelzpunkt 152°, inactiv; die Reduction des Isorhamnolactons führte zur Isorhamnose, einem süfs schmeckenden Syrup, der in wässriger Lösung die spec. Drehung $[\alpha]_D > -30^0$ besitzt; das Osazon ist identisch mit dem Rhamnosazon, das Isorhamnoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_4(SC_2H_5)_2$, schmilzt bei 97 bis 98° (corr.). Die Constitution der Körper ist die folgende:

COH	COOH	COOH
HO+H	HO+H	HO+H
H+OH	H+OH	H+OH
HO+H	HO+H	HO+H
CHOH?	CH.OH	COOH
CH_3	CH_3	
Isorhamnose	Isorhamnonsäure	Xylotrioxyglutarsäure.

Emil Fischer und Otto Bromberg. Ueber eine neue Pentonsäure und Pentose[1]). Xylonsäure wird durch Erhitzen mit Pyridin in die isomere Lyxonsäure umgewandelt, deren Lacton durch Behandeln mit Essigäther rein gewonnen wird; das *Lyxonsäurelacton*, $C_5H_8O_5$, schmilzt bei 114 bis 115° (corr.), besitzt in Wasser die constante spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +82{,}4^0$ und liefert ein bei 174 bis 176° (corr.) schmelzendes Brucinsalz, sowie das bei 164 bis 165° (corr.) schmelzende Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5 . N_2H_2C_6H_5$. Beim Kochen mit Pyridin wandelt es sich um in Xylonsäure; wird Lyxonsäurelacton reducirt, so giebt es die syrupöse *Lyxose*, welche linksdrehend und deren Osazon identisch mit Xylosazon ist; sie läfst sich in Schleimsäure überführen und besitzt die Constitutionsformel



G. Bertrand. Observations sur quelques nouveaux dérivés de la série des pentoses: l'acide lixonique et la lixite[2]). Unabhängig wird auf dem gleichen Wege wie oben die Lyxonsäure erhalten, das Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5 . N_2H_2C_6H_5 + 2H_2O$, schmilzt gegen 142°, das wasserfreie dagegen bei 148 bis 149°.

Emil Fischer und Otto Bromberg. Notiz über die Lyxonsäure[3]). In Anlafs der Angabe Bertrand's über den Krystallwassergehalt des Phenylhydrazids der Lyxonsäure wird bestätigt,

---

[1]) Ber. 29, 581—585. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 592—594. — [3]) Ber. 29, 2068.

Digitized by Google

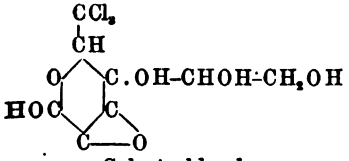
dafs die Analyse des lufttrockenen Salzes 2 Mol. Krystallwasser ergab.

H. Kiliani und J. Schäfer. Ueber Quercit[1]). Behufs Prüfung der Quercitformel, $CH_2<\begin{matrix}CHOH.CHOH\\CHOH.CHOH\end{matrix}>CHOH$, wurde der Zucker mit Kaliumpermanganat oxydirt, da man bei der vorliegenden Formel Malonsäure erhalten mufste, und thatsächlich konnte aus den Oxydationsproducten Malonsäure isolirt werden, daneben entstand Oxalsäure, Kohlensäure u. a. Dagegen ergab der Oxydationsversuch mit Brom kein einheitliches und eindeutiges Material.

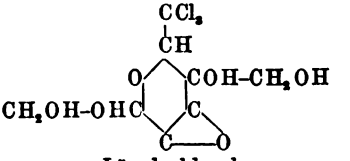
E. Winterstein. Ueber das Oxim des salzsauren Glucosamins[2]). Aus freiem Hydroxylamin und salzsaurem Glucosamin wurde das bei 166° schmelzende Chlorhydrat des Oxims $C_6H_{15}O_5N_2Cl$ erhalten.

J. Meunier. Sur le dichloralglucose et sur le monochloralglucosane[3]). Aus Glucose und Chloralhydrat wird unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure erhalten: 1. die bekannte Chloralose vom Schmelzpunkt 185 bis 187°, 2. Dichloralglucose, $C_6H_{10}O_4(OC_2Cl_3)_2$, Schmelzpunkt ca. 225°, und 3. Monochloralglucosan, $C_6H_9O_4(OC_2Cl_3)$, Schmelzpunkt ca. 225°.

Hanriot. Sur les chloraloses[4]). Die Galactose liefert beim Erhitzen mit Chloral auf 100° in Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure das *β-Galactochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, vom Schmelzpunkt 202°, während in den Mutterlaugen vermuthlich das *α*-Isomere bleibt; mit Acetylchlorid erhält man das bei 125° schmelzende *Tetracetylderivat*, Benzoylchlorid liefert *Tribenzoylgalactochloral*, $C_8H_8Cl_3O_6(C_7H_6O)_3$, vom Schmelzpunkt 141°, während Kaliumpermanganat eine *Galactochloralsäure*, $C_7H_7Cl_3O_6$, vom Schmelzpunkt 307°, identisch mit der aus Arabinochloral erhaltenen, giebt. *Bromal* giebt analoge, nur weniger stabile und nicht so leicht fafsbare Derivate: *Arabibromal*, $C_7H_9Br_3O_5$ (aus Arabinose), schmilzt bei 210°. *Lävulochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, aus Lävulose, besitzt den Schmelzpunkt 228°. Die Constitution ist die folgende:



Galactochloral.



Lävulochloral.

[1]) Ber. 29, 1762—1766. — [2]) Daselbst, S. 1392—1393. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 631—633. — [4]) Compt. rend. 122, 1127—1129.

Digitized by Google

Cornelius O'Sullivan and Arthur L. Stern. The Identity of Dextrose from Different Sources, with Special Reference to the Cuprice Reducing Power [1]). Sorgfältig gereinigte Proben von Dextrose, die gewonnen war 1. aus Rohrzucker unbekannter Herkunft, 2. aus Rohrzucker vom Zuckerrohr, 3. aus Rohrzucker von der Zuckerrübe, 4. aus Maisstärke, und 5. aus Lactose, zeigten sämmtlich dieselbe spec. Drehung $[\alpha]_D = +$ 52,4 bis 52,7° und dieselbe Reductionsconstante der Fehling'schen Lösung gegenüber.

W. Alberda van Ekenstein. Sur la mannose cristallisée [2]). Durch Zersetzung des reinen Mannosephenylhydrazons mit Benzaldehyd und Lösen des Syrups in einem Gemisch von Aether und Methylalkohol wurde zum ersten Mal die *Mannose*, $C_6H_{12}O_6$, krystallinisch erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt bei 132°, in wässriger Lösung zeigt sie Multirotation, indem der Anfangswerth $[\alpha]_D = -$ 13,6° nach sechs Stunden auf $[\alpha]_D = +$ 14,25° gestiegen war, sie wurde krystallographisch gemessen. Desgleichen wurden optische und krystallographische Messungen an dem Fischer'schen α-Methylmannosid durchgeführt.

Emil Fischer nnd Leo Beensch. Ueber die beiden optisch isomeren Methylmannoside [3]). Die Darstellung der Mannoside geschah durch äufserst verdünnte methylalkoholische Salzsäure. Das *Methyl-d-Mannosid*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, schmilzt bei 193 bis 194° (corr.), sein spec. Gewicht $d^{17}/_4 = 1{,}473$, $[\alpha]_D^0 = +$ 78,2° in Wasser, 100 Thle. H_{20} lösen (bei 15°) 30,7 g; *Methyl-l-Mannosid* zeigt denselben Schmelzpunkt, dieselbe spec. Drehung ($[\alpha]_D = -$ 79,4°) und dieselbe Krystallform wie der d-Antipode. Die wässrige inactive Lösung, welche gleiche Quantitäten der optischen Antipoden enthält, lieferte bei Temperaturen *unter* 8° beim Krystallisiren im Vacuum die beiden Isomeren in *getrennten* Krystallen, bei Temperaturen *über* 15° aber die in ihrer Form ganz verschiedenen Krystalle des *racemischen* Methylmannosids, und dasselbe schmilzt bei 166,5 bis 167,5° (corr.), $d^{17}/_4 = 1{,}443$.

G. Bertrand. Préparation biochimique du sorbose [4]). Es wird gezeigt, dafs im Vogelbeersaft die Sorbose, $CH_2OH.(CHOH).CO.CH_2OH$, nicht präexistirt, sondern aus dem Sorbit durch eine besondere Mikrobe, vermuthlich Bacterium xylinum Brown, entsteht, welche durch eine kleine röthliche Fliege dem gährenden Saft zugetragen wird; einmal im Besitz dieses Ferments kann man aus jeder sorbithaltigen Lösung leicht die Sorbose erhalten.

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1691—1696. — [2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 221—224. — [3]) Ber. 29, 2927—2931. — [4]) Compt. rend. 122, 900—903.

Digitized by Google

W. Henneberg und B. Tollens. Ueber die Dimethylen-Gluconsäure [1]). Gluconsäure, frei oder in Form ihres Calciumsalzes, wurde mit Formaldehyd und Salzsäure behandelt und ergab nach der Gleichung $C_6H_{12}O_7 + 2CH_2O = C_8H_{12}O_7 + 2H_2O$ die *Dimethylengluconsäure*, $C_8H_{12}O_7$, in glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 220°; die Säure ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +40{,}7$ bis 41,1° in Wasser und liefert gut krystallisirende *Salze*: $C_8H_{11}O_7Na + 1^1/_2H_2O$; $C_8H_{11}O_7K + H_2O$; $C_8H_{11}O_7NH_4 + 2H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Mg + 6H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Ca + 4H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Sr + 7H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Ba + 4H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Cu + 2H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Zn + 3H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Pb + 3H_2O$. Es gelang nicht, den Aethylester der Dimethylengluconsäure zu gewinnen.

W. Henneberg und B. Tollens. Ueber die Monomethylen-Zuckersäure [2]). Die *Methylen-Zuckersäure*, $C_6H_8(CH_2)O_8$ (oder auch $C_6H_8(CH_2)_2O_8 + H_2O$), wurde aus zuckersaurem Calcium, Formaldehyd und Salzsäure gewonnen; sie schmilzt lufttrocken bei 144 bis 146°, getrocknet bei 176 bis 178°, und ihre spec. Drehung in Wasser ist $[\alpha]_D = +117{,}5$ bis 119,5°. Es wurden dargestellt die folgenden *Salze*: $C_7H_8O_8.Na_2 + 2^1/_2H_2O$; $C_7H_8O_8.K_2 + H_2O$; $C_7H_8.(NH_4)_2 + H_2O$; $C_7H_8O_8.Mg + H_2O$ (?); $C_7H_8O_8.Ca + 4H_2O$; $C_7H_8O_8.Sr + 4H_2O$; $C_7H_8O_8.Ba + 4H_2O$; $C_7H_8O_8.Cu + CuO + 2H_2O$; $C_7H_8O_8.Zn + 3H_2O$; $C_7H_8O_8.Pb$; der *Aethylester*, $C_7H_9O_8.C_2H_5$, in langen Nadeln, Schmelzpunkt 192 bis 194°.

H. Ost. Ueber die Isomaltose [3]). Eine neue bequeme Darstellungsweise der Fischer'schen synthetischen Isomaltose liefert die Einwirkung von 33procentiger Schwefelsäure auf Glucose (und Maltose), wobei rund 30 Proc. der bisher nur als Syrup erhaltenen, schwach süfsschmeckenden, mit Bierhefe nicht vergährbaren *Isomaltose* entsteht; ihre muthmafsliche spec. Drehung $[\alpha]_D = +70°$, ihr reines Osazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, krystallisirt in hell citronengelben Warzen, schmilzt bei 130 bis 145° und dreht in absolutem Alkohol bei Auerlicht $[\alpha] = -20°$.

E. Prior. Ueber ein drittes Diastase-Achroodextrin und die Isomaltose [4]). Aus dem durch unvollständige Verzuckerung von Kartoffelstärke mit Grünmalz erhaltenen Reactionsproduct wurde — nach Vergährung der gebildeten Zucker — Achroodextrin III mit der annähernden spec. Drehung = 173° erhalten; wird dasselbe mit ca. 20 Proc. chemisch reiner Maltose gemischt, so erhält man neben essigsaurem Phenylhydrazin das sogenannte Iso-

[1]) Ann. Chem. 292, 31—39. — [2]) Daselbst, S. 40—53. — [3]) Chemikerzeit. 20, 761—762. — [4]) Chem. Centr. 67, II, 86.

Digitized by Google

maltosazon vom Schmelzpunkt 150 bis 152° und in der bekannten Krystallform, aber keine Spur Maltosazon; Verfasser hält daher die Isomaltose der Hauptsache nach für ein Gemenge von Achroodextrin III und Maltose.

C. J. Lintner. Ueber die Einwirkung von Alkalilauge auf die Phenylosazone von Di- und Polysacchariden[1]). Glucosazon wird von Natronlauge beim Kochen nicht angegriffen, dagegen lieferten die Osazone der Maltose, Galactose, Melibiose und eines Achroodextrins unter Sprengung der Molekel *Glyoxalosazon*, $C_{14}H_{14}N_4$; dasselbe krystallisirt je nach den Bedingungen entweder in blafsgelben, atlasglänzenden Blättchen oder in tiefgelb gefärbten Prismen, welche beim Schmelzen und Umkrystallisiren partiell in einander übergehen und verschiedene Schmelzpunkte zu besitzen scheinen, dagegen geben beide Formen dasselbe gelbroth krystallisirende Chlorhydrat. Dieselben zwei Formen treten auch auf bei der Darstellung des Osazons aus Glyoxal oder Trichlormilchsäure; auch aus den Oxydationsproducten der Stärke (mit Kaliumpermanganat) läfst sich Glyoxalosazon abscheiden.

F. Mann und B. Tollens. Ueber die Bildung von Furfurol und Kohlensäure aus Glucuronsäure[2]). Das aus Euxanthinsäure (Schmelzpunkt 161 bis 162°) gewonnene Glucuronsäureanhydrid, $C_6H_8O_6$, besafs den Schmelzpunkt 170 bis 175° und in Wasser die Drehung $[\alpha]_D = +18{,}2$ bis $18{,}3°$; bei der Destillation mit Salzsäure gab es 15,23 bis 17,23 Proc. Furfurol und 26,31 bis 26,71 Proc. Kohlensäure; auch Derivate der Glucuronsäure (Euxanthinsäure, Urochloralsäure, Urobutyl-chloralsaures Kalium) wurden auf Furfurol auf die angedeutete Art untersucht und gaben der in ihnen enthaltenen Glucuronsäuremenge entsprechende Furfurolmengen.

W. Alberda van Ekenstein, W. P. Jorissen und L. Th. Reicher. Die Rotationsänderung beim Uebergang von Lactonen in die correspondirenden Säuren[3]). Die Messungen ergaben folgendes Bild für die *molekulare Drehung* $[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{1000}$:

	als Ion	als Lacton
Ribonsäure	+ 0,2°	— 3,0°
d-Gluconsäure	+ 1,3 bis 1,8°	+ 11 bis + 12,1°
d-Mannonsäure	+ 2,0°	— 9,5 bis 9,8°
Saccharinsäure	— 1,1°	+ 15,3 bis 15,1°
Iso-Saccharinsäure . . .	— 1,1°	+ 10,2°
d-Zuckersäure	+ 2,6°	+ 7,3 bis + 8,0°

[1]) Chemikerzeit. 20, 763. — [2]) Ann. Chem. 290, 155—158. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 383—394.

Digitized by Google

	als Ion	als Lacton
Mannozuckersäure . . .	+ 0,2°	+ 35,1 bis + 35,6° (Doppellacton)
α-Rhamnohexonsäure . .	+ 1,3°	+ 16,1 bis 16,5°
α-Glucoheptonsäure . . .	+ 1,6°	— 10,9 bis 11,5°
d- und l-Gulonsäure . .	± 2,7°	± 9,9°.

Edv. Hjelt. Ueber die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe [1]). Es wurden l-Gulonsäure, l-Mannonsäure, l-Arabonsäure, α-Glucoheptonsäure, sowie Schleimsäure und Zuckersäure untersucht. Der Unterschied in dem zeitlichen Verlauf der Reaction erwies sich bei Mannon-, Gulon- und Glucoheptonsäure nicht grofs; die Gluconsäure dagegen zeigte nur geringe Neigung zur Lactonbildung, auch bei der Arabonsäure ist dieselbe gering, während die Schleimsäure sich leichter lactonisirt als die Zuckersäure.

B. Tollens. Ueber den Nachweis der Pentosen mittelst der Phloroglucin-Salzsäure-Absatzmethode [2]). Es wird die ausführliche Mittheilung über die vom Verfasser ausgearbeitete Methode des Nachweises der Pentosen (Arabinose oder Xylose) gemacht, ferner werden die Resultate der Prüfung der Methoden mit verschiedenen Zuckerarten, sowie die Anwendung der dabei gewonnenen Reactionen auf einige Producte der Natur mitgetheilt.

Grimbert. Ueber die Gährung der Xylose [3]). Als Gährungsproducte der Xylose unter dem Einflufs des Pneumobacillus von Friedländer wurden die folgenden gefunden, bezogen auf 100 g des Zuckers:

	Xylose.	Für die *Arabinose* war ermittelt worden:
Aethylalkohol . .	6,93	0,0
Essigsäure . . .	13,40	36,13
l-Milchsäure . .	Spur	49,93
Bernsteinsäure .	19,86	0,0

Tanret. Ueber die Einwirkung von Aspergillus niger auf Zucker [4]). Aus Glycerin, Arabinose, Isodulcit, Pinit, Quebrachit, den Inositen, Glucose und Lävulose vermag der Aspergillus niger Stärke zu bereiten.

O. Emmerling. Ueber einen neuen aus Glycerin Buttersäure erzeugenden Bacillus [5]). Ein neuer vom Verfasser durch Eintragen von Kuhexcrementen in Glycerin erhaltener Bacillus: Bacillus boocopricus, erzeugt aus *Traubenzucker* Aethylalkohol, Rechtsmilchsäure und Spuren von Bernsteinsäure, aus *Milchzucker* ebenfalls Alkohol, Rechtsmilchsäure und mehr Bernsteinsäure; Rohr-

[1]) Ber. 29, 1861—1863. — [2]) Daselbst, S. 1202—1209. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 340. — [4]) Daselbst, S. 1239. — [5]) Ber. 29, 2726—2727.

Digitized by Google

zucker, Stärke, Amygdalin spaltende Enzyme bildet der Bacillus nicht.

Albert R. Leeds. Bacteria in Milk Sugar[1]). Alle aus Drogengeschäften bezogenen Milchzuckerproben enthielten ein Ferment, das Milchsäure erzeugte; dagegen erwies sich Kahlbaum'sche krystallisirte Lactose als steril.

George Defren. The Determination of Reducing Sugars in Terms of Cupric Oxide[2]). Behandelt die vorgeschriebene Methode in Anwendung auf Glucose, Maltose und Lactose.

H. Elion. Notices sur le dosage gravimétrique des sucres et de la maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Fehling[3]).

H. W. Wiley. On the Estimation of Levulose in Honeys and other Substances[4]). Es werden Polarisationsapparate zum Arbeiten bei niedrigen, sowie bei hohen Temperaturen, desgleichen die Principien der Berechnung beschrieben.

H. W. Wiley and E. E. Ewell. Determination of Lactose in Milks by Double Dilution and Polarization[5]).

J. Weisberg. Sur la solubilité du sulfite des chaux dans l'eau pure et dans les liquides sucrés[6]). Es wird nachgewiesen, dafs das Calciumsulfit in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit viel löslicher ist als in reinem Wasser.

G. Tarulli. Sull' applicazione dell' elettrolisi dei sali di rame nell' analisi quantitativa degli zuccheri[7]). Es wurde unterworfen 1. eine vorher titrirte Fehling'sche Lösung nach der Filtration des Kupferoxyduls der Elektrolyse, — aus der Differenz im Kupfergehalt kann auf die Menge des reducirenden Zuckers geschlossen werden; 2. das durch den Zucker reducirte Kupferoxydul nach der Oxydation mit Salpetersäure und Auflösen in Schwefelsäure ebenfalls der Elektrolyse, — aus der Menge des abgeschiedenen Zuckers kann auf die Menge des reducirenden Zuckers geschlossen werden, schliefslich wird 3. durch die Summe beider Kupfermengen die Güte des Verfahrens 1. und 2. controlirt.

G. Tarulli ed E. Mameli Cubeddu. Ricerche sul potere riduttore di alcuni zuccheri con il processo elettrolitico[8]). Mit Hülfe des obigen Verfahrens wird das Reductionsvermögen von

[1]) Americ. Chem. Soc. J. 18, 687—688. — [2]) Daselbst, S. 749—766. — [3]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 116—122. — [4]) Americ. Chem. Soc. J. 18, 81—90, 189. — [5]) Daselbst, S. 428—433. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1247—1250. — [7]) Gazz. chim. ital. 26, II, 485—494. — [8]) Daselbst, S. 495—502.

Digitized by Google

Dextrose, Lactose, Galactose und Maltose ermittelt und mit den Soxhlet'schen Werthen verglichen, wobei sich im Allgemeinen eine genügende Uebereinstimmung ergab.

H. Ritthausen. Ueber Convicin [1]). Das aus Saubohnen und Wicken gewonnene Convicin, $C_{10}H_{15}N_3O_8.H_2O$, ist wahrscheinlich ein Glycosid, das sich in Alloxanthin und einen rechtsdrehenden Zucker spaltet.

H. Ritthausen. Vicin, ein Glycosid [2]). Es wird gezeigt, dafs das aus Saubohnen gewonnene Vicin ein Glycosid ist, das bei der hydrolytischen Spaltung wahrscheinlich Glucose und Galactose liefert.

H. Ritthausen. Ueber Galactit aus den Samen der gelben Lupine [3]). Aus gelben Lupinen wurde ein schön krystallisirender Körper, $C_9H_{18}O_7$ (Krystallsystem: rhombisch-hemiëdrisch), erhalten, der Fehling'sche Lösung nicht reducirt, bei 140 bis 142° schmilzt, geschmacklos und optisch inactiv ist; bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure wurde an 50 Proc. des Galactits ein Zucker erhalten, der bei 160 bis 164° schmolz, Fehling'sche Lösung reducirte, die spec. Drehung $[\alpha]_D = +81{,}67°$ aufwies, und dessen Phenylosazon bei 186° schmolz — es war *Galactose.*

Edm. O. von Lippmann. Ueber sickstoffhaltige Bestandtheile aus Rübensäften [4]). Es wurden neben anderen die folgenden Körper identificirt: Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin, Carnin, Arginin, Guanidin, Allantoïn, Hydantoïn, Vernin, $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$, und *Vicin*, $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$.

Em. Bourquelot. Sur la présence, dans le Monotropa Hypopithys, d'un glucoside de l'éther methylsalicylique et sur le ferment hydrolysant de ce glycide [5]). Das Glycosid wurde bisher nicht krystallinisch erhalten, es besitzt Linksdrehung, liefert bei der Hydrolyse Salicylsäuremethylester und scheint identisch zu sein mit dem Gaultherin.

H. Kiliani. Ueber Digitoxin [6]). Die Identität des nach Schmiedeberg dargestellten α-Digitoxins mit dem vom Verfasser aus Digitalisblättern gewonnenen β-Digitoxin wird nachgewiesen; die Formel desselben ist wahrscheinlich $C_{31}H_{50}O_{11}$, und es stellt ein *Glycosid* dar, welches mit verdünnter alkoholischer Salzsäure sich spaltet 1. in *Digitoxigenin*, $C_{22}H_{32}O_4$, Schmelzpunkt 230°,

---

[1]) Ber. **29**, 894—896; 2106—2107. — [2]) Daselbst, S. 2108—2109. — [3]) Daselbst, S. 896—899. — [4]) Daselbst, S. 2645—2654. — [5]) Compt. rend. **122**, 1002—1004. — [6]) Arch. Pharm. **234**, 481—489.

Digitized by Google

welches unlöslich ist in Alkalicarbonat, aber beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge ein alkalisch reagirendes Salz, $C_{22}H_{31}O_4K$, liefert; Phenylhydrazin, salzsaures Semicarbazid und Hydroxylamin reagiren nicht bei gewöhnlicher Temperatur auf Digitoxigenin; 2. in den Zucker *Digitoxose*, $C_6H_{12}O_4$ (oder $C_9H_{18}O_6$), Schmelzpunkt 101°; dieselbe liefert kein krystallisirbares Phenylhydrazon oder Osazon, während Brom und Blausäure leicht reagiren; die spec. Drehung des Zuckers ist $[\alpha]_D = +46°$. — Im Digitalissamen wurde kein Digitoxin, wohl aber Digitoxigenin gefunden.

Gadamer. Die Chemie des schwarzen und weifsen Senfes[1]).

Es wurden isolirt: Myronsaures Kalium = *Sinigrin*, $C{<}^{OSO_2K}_{S-C_6H_{11}O_5}{>}^{N.C_3H_5} + H_2O$,

schmilzt bei 126 bis 127°, ist linksdrehend und zerfällt durch Myrosin in Senföl, Kaliumbisulfat und Zucker; *Sinalbin*, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 3H_2O$, ein Glycosid vom Schmelzpunkt 83 bis 84°; *Sinapin*, ein Ester des Cholins und der Sinapinsäure; *Sinapinsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, gelbliche Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192°, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Pyrogallol und ist in ihrer Constitution noch nicht aufgeklärt.

L. Lindet. Dosage de l'amidon dans les graines de céréales[2]). Die zerstofsenen Getreidekörner werden einer Behandlung von Salzsäure und Pepsin unter Erwärmen auf 40 bis 50° unterworfen, die Masse wird in einem Seidenbeutel mit Wasser ausgelaugt und dieses stärkehaltige Wasser mit Formaldehyd und Quecksilberchlorid versetzt, die Stärke gesammelt und auf einem gewogenen Filter ermittelt.

Geo. W. Rolfe and Geo. Defren. An Analytical Investigation of the Hydrolysis of Starch by Acids[3]). Es wurde der Gang der Hydrolyse für die verschiedenen Säuren bei verschiedener Concentration und verschiedenen Temperaturen ermittelt; es ergab sich, dafs die Constanten denselben Verlauf zeigen, wie sie Ostwald für die Rohrzuckerinversion erwiesen hatte; die Constanten nehmen mit steigender Temperatur und mit steigender Concentration der Säuren zu.

Hanow. Ueber die Fortschritte in der Stärke-Industrie[4]).

C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith. Die Constitution der Cellulosen der Cerealien[5]). Durch Behandlung der

[1]) Chem. Centr. 1896, II, 922. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1163—1164. — [3]) Americ. Chem. Soc. J. **18**, 869—900. — [4]) Chemikerzeit. **20**, 944—947. — [5]) Ber. **29**, 1457—1461; Chem. Soc. J. **69**, 804—818; Americ. Chem. Soc. J. **18**, 8—21.

Digitized by Google

Rohcellulose vom Stroh der Cerealien mit Säuren läfst sich eine Aufspaltung in zwei Gruppen vollführen: a) in eine Cellulose (unlöslich) von normalen Eigenschaften, und b) in die „Furfuroïde“ in Lösung, welche eine Reihe von Uebergängen von den Hexosen zu den Pentosen darstellen; dem fraglichen Furfuroïd wird die Formel eines Pentosemonoformals, $C_5H_8O_3<\overset{O}{\underset{O}{}}>CH_2$, zugeschrieben, welche durch die Ergebnisse der Oxydation mit Salpetersäure, durch die Darstellung eines bei 146 bis 153° schmelzenden Pentosazons, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, durch Furfurolbestimmung u. a. gestützt wird.

H. N. Warren. Tetranitrocellulose: a new explosive [1]).

Terpene und Campher.

Literatur.

Fr. Heusler. Die Terpene. (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn 1896 [XII + 183 Seiten]). Eine vorzügliche und erschöpfende Monographie über Terpene und Campher; es werden abgehandelt: Die Kohlenwasserstoffe C_5H_8, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$, daran anschliefsend die sauerstoffhaltigen mit $C_{10}H_{16}$ verwandten Verbindungen — die eigentlichen Campher u. a. —, dann die Terpenbasen; alsdann werden die aliphatischen Terpene und Campher, sowie die Sesquiterpene und Polyterpene beschrieben. Den Beschlufs des Werkes macht eine von Gildemeister zusammengestellte tabellarische Uebersicht über die bisher (d. h. bis October 1895) bekannt gewordenen Bestandtheile der ätherischen Oele, in welcher von 221 Naturölen die botanische Abstammung, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften mitgetheilt werden.

Bericht von Schimmel u. Co., Leipzig. April und October 1896. Der Werth und Inhalt dieser Schimmel'schen Berichte ist allgemein zu bekannt und anerkannt, so dafs hier nur der blofse Hinweis auf diese Fundgruben genügen möge.

Ossian Aschan. Ueber Laurolen, einen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe [2]). Reine wasserfreie Camphansäure wurde der trocknen Destillation unterworfen und lieferte *Laurolen*, C_8H_{14} (aus Lauronolsäure, $C_8H_{13}COOH$, abgeleitet gedacht): Siedepunkt 119° (uncorr.), $d^{18,6}/_{4°} = 0{,}80187$, $[\alpha]_j = -23{,}0°$, von campher-

[1]) Chem. News 74, 239. — [2]) Ann. Chem. 290, 185—194.

Digitized by Google

artigem Geruch, enthält bei Ringbildung eine Aethylenbindung; es wurde die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure und Kaliumferricyanid studirt, ergab aber keine faſsbaren Producte, während Kaliumpermanganatlösung den Kohlenwasserstoff zu Essigsäure oxydirte; daneben entstand noch eine Oxysäure und Oxalsäure.

Adolf Baeyer[1]). Ueber Caron und Pinen.

Ferd. Tiemann[2]). Zur Terpen- und Campherfrage.

Adolf Baeyer[3]). Ueber α-Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$. Entsteht aus Pinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat; Siedepunkt 180 bis 187° bei 14 mm Druck, Schmelzpunkt 103 bis 105°, einbasisch und optisch inactiv. Sie liefert bei der Oxydation mit Brom in Natronlauge die *Pinsäure*, $C_9H_{14}O_4$, vom Schmelzpunkt 101 bis 102,5°, zweibasisch und in wässriger Lösung inactiv; dieselbe Säure entsteht auch bei der Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure. Die Pinsäure läſst sich in Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$, überführen, Schmelzpunkt 193 bis 194°, während die α-Pinonsäure durch Schwefelsäure umgelagert wird in das isomere Lacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 63 bis 65°.

Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler[4]). Ueber Pinonsäure. Verfasser hatten früher (1895) dargethan, daſs Pinen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Temperaturen von 0 bis 5° in eine zähflüssige, bei 186 bis 188° (15 mm Druck) siedende Säure, Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, übergeht, die optisch rechtsdrehend war und von alkalischer Bromlösung nicht alsbald angegriffen wurde; es wird nun gezeigt, daſs dasselbe Ausgangsmaterial die von Baeyer erhaltene feste Säure liefert, sobald die Oxydation bei etwas höherer Temperatur (25 bis 40°) vorgenommen wird; die feste Säure schmolz bei 103 bis 105°, zeigte denselben Siedepunkt wie die flüssige, 186 bis 188° bei 15 mm Druck, und drehte im geschmolzenen Zustande im 1 dcm- Rohr 2° nach rechts, während die Drehung der flüssigen Säure im 1 dcm-Rohr bis über + 13° gesteigert werden konnte. Eine linksdrehende flüssige Pinonsäure wurde durch trockne Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure (durch Atomverschiebung) erhalten, sie zeigte denselben Siedepunkt wie die beiden anderen Säuren und drehte im 1 dcm-Rohr ca. 21° nach links; sowohl diese l-Pinonsäure als auch die flüssig bleibende stärker nach rechts drehende d-Pinonsäure unterscheiden sich von der krystallisirbaren schwach rechtsdrehenden α-Pinonsäure dadurch, daſs sie von alkalischer Bromlösung weit

[1]) Ber. 29, 3—26. — [2]) Daselbst, S. 119—131, sowie 843. — [3]) Daselbst, S. 326 - 329, sowie 23. — [4]) Daselbst, S. 529—544.

Digitized by Google

langsamer, von Oxydationsmitteln dagegen leichter und weitgehender zersetzt werden; es bleibt demnach unentschieden, ob die krystallisirte Pinonsäure ein stereochemisches Individuum oder die racemische, etwas verunreinigte Pinonsäure ist. Es wurden auch die Semicarbazone, sowie die Oxime sämmtlicher drei Säuren dargestellt. Die Umwandlung in das bei 63 bis 65° schmelzende Methoäthylheptanonolid erleiden alle drei Säuren, wenn man sie der Behandlung mit Mineralsäuren unterwirft.

Georg Wagner und Georg Ertschikowsky. Zur Oxydation des Pinens[1]). Bei gelinder Oxydation des französischen Terpentinöls mit einprocentiger Permanganatlösung entsteht die bei 128 bis 129° schmelzende Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$, sowie die Baeyer'sche α-Pinonsäure; diese Thatsachen werden mit Rücksicht auf die von Wagner aufgestellte Pinenformel discutirt.

Georg Wagner und Alexander Ginzberg. Zur Constitution des Pinens[2]). Es wurden die Producte der Einwirkung einprocentiger unterchloriger (und unterbromiger) Säure auf Pinen untersucht, um die Constitutionsfrage des Pinens zu lösen.

Ferd. Tiemann. Bemerkungen zur Pinenfrage[3]). Den beiden Mittheilungen Wagner's werden des Verfassers Arbeiten und Forschungsergebnisse entgegengestellt.

Ferd. Tiemann und F. W. Semmler. Ueber Pinen[4]). Discussion der bisherigen Forschungsergebnisse über die Constitution des Pinens.

Adolf Baeyer. Ueber α-Pinonsäure[5]), Pinoylameisensäure[6]). Letztere Säure ist in Aetherlösung schwach rechtsdrehend[7]).

Victor Villiger. Ueber die Nopinsäure[8]).

Adolf Baeyer. Ueber das Pinen[9]). An die theoretischen Auseinandersetzungen über die Wagner'sche Pinenformel schliefst der Verfasser neues experimentelles Material. Es wird gezeigt, dafs die sowohl aus inactivem, als auch activem Pinen erhältliche krystallinische α-Pinonsäure optisch inactiv ist, das gleiche Verhalten zeigt ihr Oxim; dagegen gab die nach dem Auskrystallisiren der α-Pinonsäure zurückbleibende syrupförmige Mutterlauge nach der Verarbeitung auf Pinoylameisensäure ein öliges Destillat, das in zwei Oxime zerlegt wurde: *β-Pinonsäureoxim*, $C_{10}H_{17}NO_3$, Schmelzpunkt 128°, identisch mit dem Tiemann-Semmler'schen Oxim vom Schmelzpunkt 125° und in Aetherlösung rechtsdrehend;

[1]) Ber. 29, 881—885. — [2]) Daselbst, S. 886—890. — [3]) Daselbst, S. 890—892. — [4]) Daselbst, S. 3027—3034. — [5]) Daselbst, S. 1907—1911. — [6]) Daselbst, S. 1911—1922. — [7]) Daselbst, S. 2786, Anm. 2. — [8]) Daselbst, S. 1923—1929. — [9]) Daselbst, S. 2775—2796.

Digitized by Google

γ-Pinonsäureoxim, $C_{10}H_{17}NO_3$, Schmelzpunkt 190 bis 191°, in Methylalkohol linksdrehend, kann wegen seiner ganz verschiedenen Eigenschaften nicht der optische Antipode des β-Oxims sein. Daneben wurde noch Pinarin, $C_{10}H_{14}O_3$, Schmelzpunkt 66 bis 68°, erhalten.

W. A. Tilden. The action of bromine on pinene with reference to the question of its constitution [1]).

Henry E. Armstrong. Note on ketopinic acid, a product of the oxidation of the solid hydrochloride prepared from pinene [2]). Mittelst Salpetersäure wurde aus activem Chlorhydrat die neue Ketopinsäure, $C_{10}H_{14}O_3$, erhalten; Schmelzpunkt 234° (uncorr.), optisch inactiv.

Arthur Lapworth and Frederic Stanley Kipping. Derivates of Champhene-sulfonic acids [3]). Neben den 1893 erhaltenen zwei isomeren Körpern, dem d-Camphersulfosäurechlorid und i-Camphersulfosäurechlorid, die bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Campher und Umwandlung der Reactionsmasse mittelst Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Sulfosäurechloride entstanden, bilden sich nun noch zwei isomere optisch *inactive* Sulfosäurechloride, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, welche α- und β-Chlorcamphensulfosäurechlorid genannt werden. Das *α-Chlorcamphensulfosäurechlorid* ist dimorph; aus Aceton, Aethylacetat, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther oder *kaltem* Methylalkohol krystallisirt die trikline Form, Schmelzpunkt 83 bis 84°; aus *heifsem* Methylalkohol dagegen krystallisirt die rhombische, bei 87 bis 88° schmelzende Modification, welche auch beim Abkühlen der geschmolzenen triklinen Form entsteht; beide Formen wurden krystallographisch genau studirt. *α-Chlorcamphensulfosäureamid*, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2NH_2$, schmilzt bei 135° und scheint ebenfalls dimorph zu sein, da diese Form beim Schmelzen und Erstarren nunmehr bei 161 bis 162° wieder schmolz; das *Anilid* schmolz bei 234°. Die *α-Chlorcamphensulfosäure* zeigt wasserfrei den Schmelzpunkt 264 bis 265° (unter Zersetzung). Beim Destilliren des α-Chlorcamphensulfosäurechlorids entweicht Schwefligsäure, und es entsteht α-Dichlorcamphen, $C_{10}H_{14}Cl_2$, Schmelzpunkt 72 bis 73°. *β-Chlorcamphensulfosäurechlorid*, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, scheint nicht dimorph zu sein, trotzdem krystallisirt es in zweierlei verschiedenem Habitus vom Schmelzpunkt 83 bis 84°; das β-Amid schmilzt bei 156 bis 157°, das Anilid hat den Schmelzpunkt 103 bis 105°. Die

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1009—1014, vergl. auch Chem. News 74, 94—95. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1397—1402. — [3]) Daselbst S. 1546—1566.

Digitized by Google

β-Chlorcamphensulfosäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$, schmilzt wasserfrei bei 78 bis 79° und liefert beim Eindampfen mit Salzsäure eine *isomere* Substanz, *β-Chlorcamphensulfolacton*, $C_{10}H_{15}Cl.SO_2O$, Schmelzpunkt 183,5 bis 184,5°, es ist beständig gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak u. a.

J. E. Marsh and J. A. Gardner. Researches on the Terpenes, VI. Products of the Oxidation of Camphene; Camphoic acid and its Derivates [1]). Schon 1891 hatten Verfasser bei der Oxydation des Camphens mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) die dreibasische Camphensäure, $C_{10}H_{14}O_6$, erhalten, deren Schmelzpunkt zu 184 bis 185° angegeben wurde. Die Wiederaufnahme der Versuche zeigte, dafs die Säure bei 206° schmilzt; mit Acetylchlorid gab sie die Anhydrosäure, $C_{10}H_{12}O_5$, beim Destilliren die *cis-Pyrocamphensäure* vom Schmelzpunkt 209°, die mit Acetylchlorid das Anhydrid (Schmelzpunkt 178°), mit Phosphorpentachlorid das Pyrocamphensäurechlorid, $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$, liefert; beim Kochen des letzteren mit Wasser resultirt die *meso-Pyrocamphensäure* vom Schmelzpunkt 160 bis 170°, welche durch die Behandlung mit Acetylchlorid zerlegt werden kann in das Anhydrid der cis-Säure und in die beständigere *trans-Pyrocamphensäure* vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Es werden noch weitere Derivate beschrieben und schliefslich theoretische Betrachtungen über die sphärischen Formeln dieser Säuren, wie des Camphens, Camphers und der Camphersäure angestellt.

E. Jünger und A. Klages. Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens [2]). Nach den zur Zeit herrschenden Anschauungen über die Constitution des Camphens sind zwei stellungsisomere Hydrochloride desselben möglich, von welchen sich wiederum je zwei Raumisomere ableiten. Die zur Prüfung dieser Postulate angestellten Versuche mit Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid lieferten in beiden Fällen dasselbe Isobornylacetat, sowie dasselbe Bromcamphen. Dazu

A. Reychler. Ueber Camphenbromid [3]).

A. Reychler. Ueber die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Terpene [4]). Die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Carven lieferte $C_{10}H_{16}.2(CCl_3.COOH)$, Schmelzpunkt 104°, in Chloroform inactiv; Pinen gab beim nachherigen Verseifen mit alkoholischem

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 74—90. — [2]) Ber. 29, 544—547. — [3]) Daselbst, S. 900—901; Bull. soc. chim. [3] 15, 529—530. — [4]) Ber. 29, 695—697; Bull. soc. chim. [3] 15, 366—376, 969—970.

Digitized by Google

Kali linksdrehendes Borneol, während Camphen einen Ester des Isoborneols lieferte.

A. Reychler. Ueber Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat[1]). Die Darstellung der im Titel genannten Producte wird beschrieben.

A. Reychler. Sur le chlorure de géranyle[2]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur les composés isolémoniques (isogéraniques); préparation et constitution de l'ionone[3]).

W. O. Richtmann und Edward Kremers. Menthennitrosochlorid und einige Derivate desselben[4]). Aus Menthol wurde durch Dehydratisirung mittelst wasserfreien Kupfersulfats und sauren Kaliumsulfats Menthen dargestellt, dessen Siedepunkte und specifische Drehung von Fraction zu Fraction wechselten. Die höchste Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 30{,}17^0$ entsprach einer Probe mit $d = 0{,}8118$ und Siedepunkt 167,5 bis 168°. Das aus den verschiedenen Fractionen gewonnene Menthennitrochlorid zeigte wechselnden Schmelzpunkt und verschiedene Drehung; die höchste specifische Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 31{,}234^0$ zeigte eine Fraction mit dem Schmelzpunkt 110 bis 111°, das inactive Nitrosochlorid schmolz in verschiedenen Fractionen von 112,5 bis 113°, bis 118 bis 119°, die höchste Linksdrehung betrug $[\alpha]_D = - 2{,}45^0$, Schmelzpunkt 121 bis 122°. Es scheint daher sowohl das Menthen selbst, als auch das aus ihm bereitete Nitrosochlorid ein Gemisch zu sein, letzteres zerfällt in eine d-, eine l- und eine i-Form. Sämmtliche drei Formen geben mit Benzylamin ein inactives Nitrolbenzylamin vom Schmelzpunkt 105,5, bezw. 106,5°. Aus den activen Nitrosochloriden wurde linksdrehendes Nitrosomenthen gewonnen $[\alpha]_D = - 10{,}23^0$ und Schmelzpunkt 67 bis 67,5°, wobei der höheren Rechtsdrehung des Nitrosochlorids die höhere Linksdrehung des Nitrosomenthens entsprach; aus inactivem Nitrosochlorid liefs sich ein inactives Nitrosomenthen vom Schmelzpunkt 65 bis 67° isoliren. Das active Nitrosomenthen wurde ins Keton $C_{10}H_{16}O$ übergeführt, Siedepunkt 206 bis 208°, $d = 0{,}9160$, $[\alpha]_D = - 1{,}318$, während das i-Nitrosomenthen ein sonst gleiches, aber schwach rechtsdrehendes ($[\alpha]_D = + 0{,}43^0$) Keton lieferte. Von dem Keton wurde das Hydrosulfid, $C_{10}H_{16}O \cdot 2H_2S$, und das Phenylhydrazon, $C_{10}H_{16}:NNHC_6H_5$ (Schmelzpunkt 73,5 bis 74°), dargestellt; schliefslich wurden Versuche zur Reduction des Ketons mit ungünstigen Resultaten angestellt.

---

[1]) Ber. 29, 607—699, 1845—1846. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 364—366. — [3]) Daselbst, S. 1002—1008. — [4]) Americ. Chem. J. 18, 762—779.

Digitized by Google

E. Jünger und A. Klages [1]). Ueber den Abbau des Menthols.

Eugen Oehler [2]). Menthon und Tetrahydrocarvon.

E. Beckmann und H. Eickelberg [3]). Zur Kenntnifs der Menthone, Ueberführung in Thymol. Rechts- und Links-Menthon geben beim Bromiren *Dibrommenthon*, $C_{10}H_{16}Br_2O$, Schmelzpunkt 79 bis 80°, $[\alpha]_D = + 199{,}4°$.

Alexander Ginzberg [4]). Ueber Sobreol (*⊿*-Menthen-2,8-diol).

Alexander Ginzberg. *Zur Dehydratation des Menthan-1, 2, 8-triols* [5]).

L. Masson und A. Reychler. *Ueber Menthen und tertiäres Menthol* [6]). Aus l-Menthol wurde mittelst Phosphorpentachlorid *inactives* Menthylchlorid, daraus durch Kalihydrat *Menthen* gewonnen, dessen Siedepunkt 160 bis 166°, $d_{20} + 0{,}811$ und $[\alpha]_D = - 48{,}5°$ betrug; aus diesem l-Menthen wurde mit Hülfe von Trichloressigsäure das tertiäre Menthol von Baeyer isolirt, welches optisch inactiv war; die leichter siedenden Antheile, welche rückständiges Menthen enthalten mufsten, gaben merkwürdiger Weise starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 44{,}2°$.

J. Minguin. Contribution à l'étude des bornéols et de leurs éthers [7]). Rechtsborneol (α-Camphol) wird aus dem durch Hydrogenisation des Camphers erhaltenen Gemisch ($\overset{+}{\alpha}$-Camphol und $\overline{\beta}$-Isocamphol) isolirt sowohl durch Krystallisation der Acetylester, wobei ein Rechtsborneol mit $[\alpha]_D = + 37°$ resultirt, als auch durch Zerstörung des Isocampholacetats mittelst Chromsäure; $\overline{\beta}$-Isocamphol wurde nach Montgolfier's Methode gewonnen, seine Drehung betrug nie mehr als $[\alpha]_D = - 34°$, so dafs dieser Werth als die wahre specifische Drehung des Isocamphols (l-Isoborneols) angesehen werden mufs.

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele. 37. Abhandlung [8]). Enthält Mittheilungen I. über Oxydationsproducte des Terpineols, II. über die Ueberführung von Terpineol in Carvon auf einem neuen Wege, III. über neue Verbindungen der Pinolreihe.

Ferd. Tiemann. Ueber Campher [9]). I. Verbindungen der Campholenreihe. Aus Campheroxim wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure *α-Campholennitril*, $C_{10}H_{15}N$, als farbloses

---

[1]) Ber. 29, 314—318. — [2]) Daselbst, S. 27—37. — [3]) Daselbst, S. 418—421. — [4]) Daselbst, S. 1195—1198. — [5]) Daselbst, S. 1198—1202. — [6]) Daselbst, S. 1843—1845; Bull. soc. chim. [3] 15, 965—969. — [7]) Compt. rend. 123, 1296—1298. — [8]) Ann. Chem. 291, 342—367. — [9]) Ber. 29, 3005—3026.

Digitized by Google

Oel gewonnen, Siedepunkt 226 bis 227°, $d_{23} = 0{,}9152$, $[\alpha]_D = + 8{,}19°$. Dieses wurde in *α-Campholenamidoxim*, $C_{10}H_{16}N_2O$, Schmelzpunkt 102°, übergeführt; durch Reduction mit Natrium in Alkohol wurde aus Campholennitril *α-Camphylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, gewonnen, Siedepunkt 194 bis 196°, $[\alpha]_D = +$ ca. 6,5°. α-Campholennitril liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali *α-Campholensäureamid*, $C_{10}H_{17}NO$, Schmelzpunkt 130°, $[\alpha]_D = - 4{,}07°$ (in alkoholischer Lösung), hieraus die *α-Campholensäure*, $C_9H_{15}COOH$, Siedepunkt 256°, $[\alpha]_D = + \frac{9{,}62}{0{,}9918} = + 9{,}7°$, welche ein charakteristisches Calciumsalz giebt und beim Erhitzen über dem Siedepunkt in Campholen und Kohlensäure zerfällt, — dieses Campholen, C_9H_{16}, ist identisch mit dem aus β-Campholensäure erhältlichen Kohlenwasserstoff. Der Aethylester der α-Campholensäure ist ein bei 222 bis 224° siedendes Oel mit $[\alpha]_D =$ ca. $+ 10°$. Der Abbau der α-Campholensäure mittelst Kaliumpermanganat führte zu *α-Dioxydihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Schmelzpunkt 144°, $[\alpha]_D = + 58{,}3°$; daneben entsteht *l-Pinonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, welche rein und direct gewonnen wird durch trockne Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure, Siedepunkt der l-Pinonsäure 178 bis 180° bei 12 Proc., tetragonale Krystalle vom Schmelzpunkt 98 bis 99°, $[\alpha]_D = - 21{,}4°$; ihr *Oxim*, $C_{10}H_{16}O_2.NOH$, schmolz bei 147°, ihr *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_2N.NHCONH_2$, schmolz bei 232°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die l-Pinonsäure ebenso wie die inactive, aber etwas langsamer, in Methoäthylheptanonolid umgewandelt, nur scheint dieses im vorliegenden Fall optisch activ zu sein. Durch Oxydation mit Chromsäure wird die α-Dioxydihydrocampholensäure übergeführt in *Isoketocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_5$, Schmelzpunkt 128 bis 129°, optisch *inactiv;* ihr Oxim, $C_{10}H_{16}O_4:NOH$, schmilzt bei 185 bis 186°, ihr *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_4:N.NHCONH_2$, zeigt den Schmelzpunkt 187°. Bei weiterer Oxydation geht sie über in *Isocamphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$, Schmelzpunkt 166 bis 167°, die einen syrupösen Aethylester, $C_9H_{11}O_3(OC_2H_5)_3$, bildet und mit Acetylchlorid in eine unbeständige Anhydrosäure übergeführt werden kann. Zum Schluſs werden noch Constitutionsbetrachtungen in Bezug auf die Isocamphoronsäure angestellt, sowie Abbauversuche der l-Pinonsäure zu Isoketocamphersäure einerseits und Isocamphoronsäure andererseits mitgetheilt.

J. Bredt et M. de Rosenberg. Synthèse partielle du camphre[1]). Ausgehend von der Haller'schen Hydroxycampho-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 135—142.

Digitized by Google

carbonsäure (Homocamphersäure) vom Schmelzpunkt 234°, welche als eine Adipinsäure der Camphergruppe betrachtet wird, wurde das Calciumsalz, $C_{11}H_{16}O_4Ca + 7H_2O$, dargestellt und der trocknen Destillation unterworfen; wie nach den Wislicenus'schen Versuchen am adipinsauren Calcium die Bildung des Oxopentamethylenringes stattfindet, so geschieht es auch hier: es bildet sich der *synthetische Campher*, $C_{10}H_{16}O$, Schmelzpunkt 175°, dessen Oxim (Schmelzpunkt 119°) im Schmelzpunkt identisch war mit dem Oxim des natürlichen Camphers; der synthetische Campher besafs in Alkohol Rechtsdrehung: $c = 6{,}0$, $[\alpha]_D = + 42{,}3°$.

A. Haller. Synthèse partielle du camphre [1]). In Anlafs der obigen Mittheilung von Bredt und Rosenberg bestätigt der Verfasser, dafs diese Thatsache schon seit 1887 Eigenthum der Wissenschaft sei; unter Anführung seiner damals gemachten Auslassungen erweist er, dafs bei der trocknen Destillation des Bleisalzes der Hydroxycamphocarbonsäure ein synthetischer Campher, $C_{10}H_{16}O$, vom Schmelzpunkt 177° und $[\alpha]_D = + 42{,}11°$ entsteht.

A. Haller. Sur la transformation de l'acide camphorique droit en camphre droit; synthèse partielle du camphre [2]). In Analogie mit dem von Wislicenus am Phtalid durchgeführten Procefs wurde Campholid (Schmelzpunkt 210°) mit Cyankalium erhitzt und daraus mittelst Schwefelsäure die Cyancampholsäure, $C_8H_{14}{<}^{CH_2.CN}_{COOH}$, gewonnen, diese Säure ist identisch mit der aus Cyancampher gewonnenen Cyancampholsäure: beide haben den Schmelzpunkt 164,5° und $[\alpha]_D = + 64{,}7°$; beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 234° und $[\alpha]_D = + 60{,}4°$, welche identisch ist mit der Homocamphersäure, $C_8H_{14}{<}^{CH_2.COOH}_{COOH}$, aus Cyancampher (Schmelzpunkt 234 bis 235°, $[\alpha]_D = + 60{,}4°$). Durch trockne Destillation des Bleisalzes dieser Säure wurde ein *Sublimat* erhalten, dessen Schmelzpunkt 177° und $[\alpha]_D = + 42{,}49°$ betrug, während parallel natürlicher Campher den Schmelzpunkt 175,5° und $[\alpha]_D = + 42{,}49°$ aufwies; demnach ist der von der Camphersäure gewonnene Campher identisch mit dem natürlichen, und der Ring des Camphers ist nicht verändert worden beim Uebergang in Camphersäure, Campholid, Cyancampholsäure und Homocamphersäure.

Ernst Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 324—327. — [2]) Compt. rend. 122, 446—449.

Digitized by Google

Ueber Campherpinakon[1]). *Campherpinakon*, $C_{20}H_{34}O_2$, wurde bei der Behandlung von Campher mit Natrium in ätherischer Lösung gewonnen, Schmelzpunkt 157 bis 158°, Krystallform (ausführlich ermittelt von Fock) rhombisch, Molekulargewicht nach der Siedemethode normal, spec. Drehung in Benzol $[\alpha]_D = -26{,}13$ bis 27,03°; Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid oder Salzsäure lieferten *Chlorpinakonan*, $C_{20}H_{31}Cl$, Schmelzpunkt 75°, $[\alpha]_D = +44{,}17$ bis 46,5°; Bromwasserstoff giebt *Brompinakonan*, $C_{20}H_{31}Br$, vom Schmelzpunkt 103°. Aus Methylalkohol und Chlorpinakonan entsteht der *α-Methyläther*, $C_{20}H_{31}.OCH_3$, Schmelzpunkt 98°, $[\alpha]_D = -78{,}33$ bis 81,8° (in Benzol), während bei vorsichtigem Arbeiten in Aether-Methylalkohollösung aus dem Pinakonchlorid durch Natriummethylat der stereoisomere *β-Methyläther*, $C_{20}H_{31}OCH_3$, erhalten wird, Schmelzpunkt 67°, $[\alpha]_D = -133{,}5°$ (in Benzol); die β-Form als die labile wandelt sich beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure leicht um in die stabile α-Form, dagegen gehen beide Modificationen rückwärts über in das Pinakonchlorid bei der Behandlung mit Acetylchlorid oder Salzsäure. In analoger Weise erhältlich sind die stabile α-Form des Aethyläthers, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, Schmelzpunkt 58°, und die labile β-Form des Aethyläthers, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, Schmelzpunkt 73°, welche die gleichen Uebergänge wie oben zeigen. *Pinakonenhydrochlorid* und *-bromid* gaben bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Silbercarbonat den Hydroxylkörper $C_{20}H_{31}OH$ vom Schmelzpunkt 120°, *Pinakonanol*, dessen Urethan — *Phenylcarbaminsäurepinakonylester*, $C_6H_5NH.COOC_{20}H_{31}$ — bei 161° schmilzt, während Eisessig die Hydroxylverbindung in das *Acetderivat*, $C_{20}H_{31}O(COCH_3)$, überführt; von diesem existirt 1. die stabile α-Form, Schmelzpunkt 74°, 2. die labile β-Form, Schmelzpunkt 109°, welche durch Erhitzen mit Eisessig in die stabile α-Form sich umwandelt. Wird Chlorpinakonan mit Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht *Pinakonen*, $C_{20}H_{30}$, Schmelzpunkt 55 bis 56°; die gleiche Salzsäureabspaltung bewirkte Benzylamin, Anilin; umgekehrt kann Pinakonen durch Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffaddition in Chlor-, bezw. Brompinakonan übergeführt werden, während durch Brom das *Dibrompinakonan*, $C_{20}H_{30}Br_2$, vom Schmelzpunkt 157° gebildet wird, — aus diesem kann durch Zinkstaub das Pinakonen regenerirt werden. Jodwasserstoff wirkt auf Pinakon ein unter Bildung von *Pinakonan*, $C_{20}H_{32}$, welches kein Halogenwasserstoff und Brom anlagert. — Für Pinakonen und α-Aethan-

[1]) Ann. Chem. 292, 1—30.

Digitized by Google

oxypinakonan wurden auch die Refractionswerthe ermittelt. — Linkscampher liefert den optischen Antipoden des Campherpinakons, das *Linkscampher-Pinakon*, welches in Benzol $[\alpha]_D = +26{,}52^0$ besitzt, sonst aber mit dem vorher beschriebenen genau übereinstimmt. Der Schlufs der Arbeit ist Theoretischem gewidmet, wobei für die beiden Modificationen des Methan- und Aethanoxycampherpinakons die Möglichkeit der *Stereo-* oder *Structur*-isomerie discutirt wird.

Arthur Lapworth and Frederick Stanley Kipping. Isomeric π-Bromo-α-nitrocamphors[1]). α-π-Dibrom-α-Nitrocampher, $C_8H_{13}Br<\begin{matrix}CBr.NO_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ (Schmelzpunkt 54°), wird in Methylalkohol unter Zusatz von wässrigem Kali übergeführt in *π-Brom-α-nitrocampher*, $C_{10}H_{14}BrNO_3$, derselbe ist *trimorph*: 1. opake Platten, Schmelzpunkt 126°; 2. tetragonale Pyramiden, Schmelzpunkt 108°, die geschmolzene und erstarrte Masse schmilzt zuweilen bei 126°; 3. orthorhombische Krystalle, Schmelzpunkt 142°, wenn geschmolzen und wieder erstarrt, ist der Schmelzpunkt 126°. Die genaue krystallographische Untersuchung der Form 2. und 3. wird mitgetheilt; der Körper ist rechtsdrehend in Chloroform ($c = 6{,}92$, $t = 18^0$) $[\alpha]_D = +33{,}0^0$ und hat stark saure Eigenschaften — es wurden zahlreiche Salze dargestellt und analysirt, bei der Reduction mit Zinkstaub in Essigsäure entsteht vermuthlich der Schiff'sche Amidocampher, während die Reduction mit Natriumamalgam zu *π-Brom-α-amidocampher*, $C_{10}H_{14}BrO.NH_2$, führt: Schmelzpunkt 159°, sein Oxalat schmilzt bei 200 bis 201°, das Chlorhydrat bei 220°, das Chlorplatinat bei 220°, das Acetylderivat bei 167 bis 168°. Wirkt man mit starker Salzsäure unter Erwärmen auf den π-Brom-α-nitrocampher ein, so entsteht ein Isomeres, *π-Brom-α-isonitrocampher*, $C_{10}H_{14}BrNO_3$, Schmelzpunkt 134 bis 136°, bezw. 137 bis 138°, rechtsdrehend in Chloroform ($c = 7{,}08$, $t = 18^0$): $[\alpha]_D = +52{,}7^0$; wie sein Isomeres, ist die Verbindung eine starke Säure, deren Salze analysirt wurden, und wie jenes, wird sie durch verdünnte Salpetersäure in dasselbe Product übergeführt, d. h. in die π-Bromcamphersäure (Schmelzpunkt 215 bis 217°). Durch Natriumamalgam entsteht eine *neue Base*, $C_{10}H_{14}OBr.NH_2$, deren Chlorhydrat bei 238 bis 239°, deren Chlorplatinat bei 220 bis 230° schmilzt. — Anfangs betrachteten die Verfasser die Isomerie als eine trans-cis[2]); nach genauer

[1]) Chem. Soc. J. 69, 304—322. — [2]) Vergl. auch Armstrong, Chem. Soc. J. 69, 60.

Digitized by Google

Discussion der Umstände kommen sie jetzt zu der Annahme, dafs die Beziehung zwischen den zwei π-Brom-α-nitrocamphern vermuthlich analog derjenigen ist, die zwischen dem α-Nitrocampher und Camphonitrophenol Cazeneuve's existirt.

Martin Onslow Forster. Studies of the Terpenes and Allied Compounds. New Derivates from α-Dibromcamphor[1]). Ausgehend vom α-Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$ (Schmelzpunkt 61°), wird eine Schaar neuer Derivate erhalten; bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht *Dibromcampholid*, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, Schmelzpunkt 152°, rechtsdrehend in Chloroform, $c = 4{,}11$, $t = 11°$, $[\alpha]_D = +64{,}5°$, in Benzol $c =$ wie oben, $t = 15°$, $[\alpha]_D = +69{,}8°$. Durch alkoholisches Kali entsteht aus diesem Campholid ein *Lacton*, $C_{10}H_{14}O_3$, Schmelzpunkt 174°, in Chloroform $c = 4{,}73$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = -117{,}3$, — dieses läfst sich bromiren und liefert $C_{10}H_{13}BrO$, Schmelzpunkt 196 bis 197°. Sowohl das Lacton, als auch das Dibromcampholid geben beim Kochen mit Baryumhydroxyd oder Natronlauge die *Säure* $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzpunkt 203°. Durch partielle Reduction mit Zinkstaub gelangt man vom Dibromcampholid zur *Bromcamphorensäure*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, Schmelzpunkt 159°, rechtsdrehend, in Chloroform $c = 4{,}02$ bis $3{,}0$, $t =$ 11 bis 14°, $[\alpha]_D = +144{,}1$ bis $144{,}3°$, in Benzol $c = 3{,}14$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = +161{,}3°$. Die Salze dieser Säure werden beschrieben. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung geht die Bromcamphorensäure über in die *Säure* $C_{10}H_{16}O_6$, Schmelzpunkt 184°, während concentrirte Schwefelsäure sie in *α-Monobromcampholid*, $C_{10}H_{15}BrN_2$, überführt, Schmelzpunkt 93 bis 94°, in Chloroform ($c = 3{,}82$, $t = 21°$) $[\alpha]_D = +10{,}9°$. Mittelst Natriumamalgam erhält man aus Bromcamphorensäure die *Camphorensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzpunkt 161°, in Chloroform ($c = 4{,}74$, $t = 18°$) $[\alpha]_D = +179{,}4°$; das *Anhydrid* dieser Säure, $C_{20}H_{30}O_3$, schmilzt bei 84 bis 85°. Während die Bromirung von Bromcamphorensäure Dibromcampholid liefert, wird die Camphorensäure in ein isomeres Bromlacton, *β-Monobromcampholid*, $C_{10}H_{17}BrO_2$, übergeführt, Schmelzpunkt 62°, in Chloroform ($c = 4{,}72$, $t = 15°$) $[\alpha]_D = \pm 0°$, ($c = 2{,}8$, $t = 16°$) $[\alpha]_D = +3{,}5°$; in Benzol, $c = 3{,}52$ bis $5{,}48$, $t = 16°$, $[\alpha]_D = -21{,}2$ bis $-21{,}0°$. — Beim Versetzen der Camphorensäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht das *Campholid*, $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzpunkt 176 bis 177°, in Chloroform ($c = 4{,}0$, $t = 17°$) $[\alpha]_D = +27{,}4°$.

Dieses Campholid wandelt sich als ein Lacton um in die

[1]) Chem. Soc. J. 69, 36—60.

Digitized by Google

Säure $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzpunkt 179°. Zum Schlufs werden theoretische Betrachtungen über die Structur dieser Körper angestellt, während im Eingang die Rolle der Lösungsmittel und der Lactonbildung bei der Gröfse der specifischen Drehung illustrirt wird.

A. Haller. Sur la campholide, produit de réduction de l'anhydride camphorique[1]). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht aus Camphersäureanhydrid das *Campholid*, $C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>O$, Schmelzpunkt 211° (corr.), dessen Lösungen optisch *inactiv* sind.

A. Haller. Ueber isomere Campholide[2]). Die Existenz zweier Serien von Campheraminsäuren, Campheranilsäuren, sauren Camphersäureestern läfst auch die Existenz zweier isomerer Campholide voraussehen:

$C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>O$ und $C_8H_{14}<^{CO}_{CH_2}>O$.

α- oder ortho- β- oder allo-

Das α-Derivat ist schon früher von Haller beschrieben worden, es schmilzt bei 210 bis 212° und ist — im Gegensatz zu der früheren Angabe — schwach rechtsdrehend, $[\alpha]_D = -5{,}61°$. Ein isomeres Campholid ist das oben von Forster beschriebene, indessen kann es wegen seiner Entstehung und seiner Formel nicht das gesuchte Isomere darstellen; um dieses zu erhalten, wurden Reductionsversuche mit Camphorylchlorid (aus trockener Camphersäure und Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung erhalten) angestellt, wobei indessen nur Camphersäureanhydrid und Campher- und Isocamphersäure resultirten.

A. Haller et Minguin. Sur le mononitrile camphorique, son anhydride et son anilide[3]). In der Mittheilung findet sich nachstehende Zusammenstellung, die nach den Versuchsergebnissen von Oddo und Leonardi, sowie der Verfasser sich ergiebt: Isonitrosocampher, $C_8H_{14}<^{C=NOH}_{CO}$ (erhalten aus Natriumcampher und Amylnitrit), Schmelzpunkt 152°, $[\alpha]_D = +196{,}86°$; Isonitrosocampher (aus Camphocarbonsäure), Schmelzpunkt 152 bis 153°, $[\alpha]_D = +199{,}50°$; Anhydrid daraus (mit Acetylchlorid), $C_{20}H_{28}N_2O_3$, Schmelzpunkt 175 bis 176° (bezw. 172 bis 173°), $[\alpha]_D = +54{,}79°$; Säure (Camphersäuremononitril) $C_{10}H_{15}NO_2$ (mit Acetylchlorid),

[1]) Bull soc. chim. [3] 15, 7—8; Compt. rend. 122, 293—297. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 984—985. — [3]) Compt. rend. 123, 216—220.

Digitized by Google

Schmelzpunkt 149 bis 150° (bezw. 150 bis 151°), $[\alpha]_D = +67{,}70°$; Cyanlauronsäure (von Hoogewerff und van Dorp), $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$; Schmelzpunkt 151 bis 152°, $[\alpha]_D = +67{,}50°$; Anhydrid des Campersäuremononitrils (mit Phenylisocyanat), Schmelzpunkt 175 bis 176°, $[\alpha]_D = +54{,}66°$.

Bei der Bromirung von *Benzal-* und *Benzylcampher* erhielten die Verfasser den gleichen Körper $C_{17}H_{21}BrO$, Schmelzpunkt 82°, $[\alpha]_D = +32°$, daneben entsteht noch $C_{17}H_{20}Br_2O$, Schmelzpunkt 92°, $[\alpha]_D = +61°$.

Angelo Angeli und E. Rimini. Ueber die Wirkung der salpetrigen Säure auf Campheroxim II, III, IV und V[1]).

A. Angeli und E. Rimini. Ueber die Wirkung der salpetrigen Säure auf einige Oxime der Campherreihe[2]).

Enrico Rimini. Ueber Monoketazocamphadion[3]).

Wilhelm Kerp. Zur Kenntnifs des Campherphorons, Isophorons und des Mesityloxyds[4]).

Enrico Rimini. Nuove ricerche nel gruppo della canfora[5]). Aus Fenchonoxim, Schmelzpunkt 165°, wird mit Natriumnitrit und Salzsäure *Pernitrosofenchon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, Schmelzpunkt 66 bis 67°, erhalten, das mit kaltem alkoholischem Ammoniak in *Isopernitrosofenchon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, Schmelzpunkt 88°, übergeht (die Krystalle wurden ausführlich gemessen); beide liefern mit kalter concentrirter Schwefelsäure *Isofenchon*, das identisch mit *Isocampher* ist, und dessen Oxim bei 106° schmilzt. — Menthonoxim lieferte mit Natriumnitrit *Pernitrosomenthon*, $C_{10}H_{18}N_2O_2$, Zersetzungspunkt im Vacuum 140°. Campheroxim, in concentrirter wässriger Natronlauge gelöst, wird durch Ferricyankaliumlösung zu einem hellblauen, festen Körper $(C_{10}H_{16}NO)_2$ vom Schmelzpunkt 100 bis 105° oxydirt, dessen zwei mögliche Formeln discutirt werden; analog kann Menthonoxim zu einem leicht blauen Oel oxydirt werden.

Fr. Mahla und Ferd. Tiemann. Ueber einige Umwandlungsproducte des Campheroxims und Fenchonoxims[6]).

Martin O. Forster. Vorläufige Mittheilung über eine neue aus Campheroxim entstehende Base[7]). — Aus Campheroxim und Methyljodid entsteht beim Erhitzen auf 170 bis 180° eine neue

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 29—54 e 517—521. — [2]) Daselbst, S. 228—230. — [3]) Daselbst, S. 290—292. — [4]) Ann. Chem. **290**, 123—152. — [5]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 502—517. — [6]) Ber. **29**, 2807—2824. — [7]) Chem. News **74**, 104—105.

Digitized by Google

Base, $C_{12}H_{19}N$, als farbloses Oel, Siedepunkt 206 bis 207°, stark rechtsdrehend.

P. Cazeneuve. Sur la transformation des camphophénols sulfonés en orthocrésol dinitré [1]).

Arthur Lapworth. Note on the formation of Camphorquinone from α-Chloronitrocamphor [2]).

J. Minguin. Propriétés cristallographiques des benzylidène-, methyl- et éthylsalicidènes- et anisal-camphores [3]).

J. Minguin. Propriétés cristallographiques de quelques alcoylcamphres de la série aromatique [4]).

W. A. Noyes. Ueber die Camphersäure [5]).

W. A. Noyes. Camphoric Acid [6]). Versuch zur Lösung der Formel für die Camphersäure.

E. B. Harris. Derivates of Dihydro-cis-campholytic acid [7]).

L. Balbiano. Kurze Bemerkungen über die Mittheilung der Herren F. Mahla und Ferd. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure (erschienen 1895) [8]).

G. Oddo u. G. Leonardi. Ueber das Mononitril der Camphersäure und die Atomverschiebungen des Isonitrosocamphers [9]).

G. Blanc. Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique [10]).

James Walker and James Henderson. Electrolysis of Potassium Allo-ethylic Camphorate [11]). Neben den früher erhaltenen Säuren — allo-campholytische und allo-camphotetische — wurden noch gewonnen: ein linksdrehender Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, der mit Aschan's Laurolen identificirt wurde, sowie eine Ketosäure, $C_9H_{14}O_3$, vom Schmelzpunkt 228° — allo-ketodihydrocampholytische Säure. In Anlafs dieser Ergebnisse werden die Constitutionsformeln der Camphersäure kritisirt.

F. Stanley Kipping. ω-Bromocamphoric Acid [12]). Aus dem reinen ω-Bromcamphersäureanhydrid Wreden's (daher die Bezeichnung ω-) vom Schmelzpunkt 214° wurde mittelst Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,42 die neue ω-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, in langen, orthorhombischen Pyramiden erhalten: Schmelzpunkt 195 bis 196°; beim Kochen mit Sodalösung liefert

---

[1]) Compt. rend. **123**, 1293—1295. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 322—324. — [3]) Compt. rend. **122**, 1548—1550. — [4]) Daselbst **123**, 248—249. — [5]) Ber. **29**, 2326—2328. — [6]) Americ. chem. J. **18**, 685—692. — [7]) Daselbst, S. 692—694. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 52—61. — [9]) Daselbst, S. 405—423. — [10]) Compt. rend. **123**, 749—952. — [11]) Chem. Soc. J. **69**, 748—759. — [12]) Daselbst, S. 61—66.

Digitized by Google

sie ω-Camphansäure vom Schmelzpunkt 200 bis 201°, mit Acetylchlorid wandelt sie sich zurück in das obige Anhydrid.

Frederick Stanley Kipping. Derivates of Camphoric Acid. Part. I[1]). Wird $\alpha\pi$-Dibromcampher mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,42 erhitzt, so oxydirt er sich zu π-Bromcampersäure, $C_8H_{13}Br<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, die bei 216 bis 217° schmilzt und in absolutem Alkohol ($c = 4{,}12$, $t = 20°$), $[\alpha]_D = +40{,}8°$ zeigt; ihr Dimethylester, $C_8H_{13}Br(COOCH_3)_2$, schmilzt bei 114 bis 115°. Durch die Behandlung mit Acetylchlorid wird die Säure in das bei 155 bis 156° schmelzende Anhydrid übergeführt, während die Reduction mit Zinkstaub in verdünnter Essigsäure gewöhnliche d-Camphersäure vom Schmelzpunkt 185 bis 186° ergab; durch wässriges Alkali entsteht *trans-π-Camphansäure*, $O<\begin{matrix}C_8H_{13}\\CO\end{matrix}>COOH$, die wasserfrei bei 164 bis 165° schmilzt und in alkoholischer Lösung rechtsdrehend ist ($c = 5{,}23$, $t = 20°$), $[\alpha]_D = +9{,}85°$ — die Krystalle dieser Säure wurden von Pope genau gemessen, desgleichen wurde ihr chemisches Verhalten untersucht; mit Essigsäureanhydrid entsteht das trans-π-Camphansäureanhydrid, $(C_8H_{13}O_2.CO)_2O$, Schmelzpunkt ca. 230°. Das trans-π-Camphanamid, $O<\begin{matrix}C_8H_{13}\\CO\end{matrix}>CONH_2$, vom Schmelzpunkt 107,5 bis 108,5°, wird aus dem Dimethylester der π-Bromcamphersäure durch wässriges Ammoniak erhalten und wandelt sich beim Destilliren nicht um in ein Stereoisomeres; krystallographisch wurde es von Pope untersucht. — Sowohl die π-Bromcamphersäure als auch trans-π-Camphansäure wandeln sich beim Erhitzen mit reinem Wasser oder wässrigem Alkali in *π-Hydroxycamphersäure*, $HO.C_8H_{13}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, um, welche bei 130 bis 131° schmilzt, in Alkohol Rechtsdrehung besitzt: $[\alpha]_D =$ ca. $+28°$, und mit Acetylchlorid das π-Acetoxycamphersäureanhydrid, $CH_3CO.O.C_8H_{13}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, liefert; dieses scheint dimorph zu sein, es schmilzt bei 86 bis 87°, bezw. 89 bis 90°. Die ausführliche krystallographische Untersuchung des Körpers hat Pope angestellt. Bei der Destillation der π-Hydroxycamphersäure wie der trans-π-Camphansäure entsteht das Lactonanhydrid der π-Camphansäure, $C_{20}H_{26}O_7$, Schmelzpunkt 205 bis 206°. Wird π-Bromcamphersäure mit

[1]) Chem. Soc. J. 69, 913—971.

Digitized by Google

Chinolin auf 170° erhitzt, so entsteht die *cis-π-Camphansäure*, $O.C_8H_{13}<\begin{matrix}CO\\COOH\end{matrix}$, mit dem Schmelzpunkt 226° und einer Linksdrehung in alkoholischer Lösung ($c = 4{,}22$, $t = 20°$): $[\alpha]_D = -47{,}7°$; ihr Methylester, $C_{11}H_{16}O_4$, schmilzt bei 74,5 bis 75,5°, ihr Anhydrid, $C_{20}H_{26}O_7$, bei 164 bis 165°; bei der Behandlung mit verdünnter Soda- und Kaliumpermanganatlösung geht die cis-π-Camphansäure über in die *Hydroxy-cis-π-camphansäure*, $O.C_8H_{12}(OH)<\begin{matrix}CO\\COOH\end{matrix}$, Schmelzpunkt 264 bis 265°, deren Acetylderivat bei 123 bis 124° schmilzt; die gut ausgebildeten Krystalle sind von Pope untersucht worden. — Wenn die trans-π-Camphansäure oder π-Hydroxycamphersäure mit Salpetersäure oxydirt wird, so geht sie über in die *trans-Camphotricarbonsäure*, $C_7H_{11}(COOH)_3$, Schmelzpunkt 195 bis 196°, specif. Drehung in Alkohol ($c = 4{,}1$, $t = 20°$) $[\alpha]_D = +37{,}2°$; ihr *Anhydrid*, $COOH.C_7H_{11}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, schmilzt bei 253 bis 254° und ist von Pope krystallographisch studirt worden, beim Destilliren geht es in das stereoisomere Anhydrid der cis-Säure über. Erwärmt man die trans-Camphotricarbonsäure mit Brom und amorphem Phosphor auf 100° und behandelt das Reactionsproduct mit Wasser, so erhält man ein β-Lacton, $C_{10}H_{12}O_6$, Schmelzpunkt 220°, das einer Hydroxycamphotricarbonsäure, $C_{10}H_{14}O_7$, entspricht und mit Hülfe von wässrigem Kali leicht in das isomere γ-Lacton, $C_{10}H_{12}O_6$, vom Schmelzpunkt 265 bis 270° umgewandelt wird. Die trans-Camphotricarbonsäure wird beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in die stereoisomere *cis-Camphotricarbonsäure*, $C_7H_{11}(COOH)_3$, übergeführt, deren wasserfreie Krystalle bei 167° schmelzen (es werden ausführliche Krystallmessungen mitgetheilt) und leicht in ihr Anhydrid, $COOH.C_7H_{11}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, übergehen; das letztere schmilzt bei 220 bis 221°. — Im Eingang seiner Arbeit discutirt der Verfasser die verschiedenen Camphersäureformeln, findet die referirten Körper und deren Uebergänge im Einklang mit Bredt's Schema und giebt in einer Tabelle den genetischen Zusammenhang der oben skizzirten Körper.

W. J. Pope. Eine Acetonverbindung der Camphersäure[1]). Dextrocamphersäure liefert beim Krystallisiren aus Aceton die Verbindung $C_{10}H_{16}O_4 + {}^1/_2 CH_3COCH_3$; die krystallographische

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1696—1702.

Digitized by Google

Untersuchung der Substanz wurde durchgeführt — sie krystallisirt im rhombischen System und zeigt, trotzdem in Lösung optisch activ, kein Anzeichen von Hemiëdrie. Wird diese Acetonverbindung der Camphersäure mit dem Camphersäureanhydrid verglichen, so findet sich eine merkwürdig nahe Beziehung; obgleich in ihrer Zusammensetzung weit verschieden, so existirt zwischen ihnen eine der auffälligsten morphotropischen Beziehungen, welche es überhaupt giebt. Auch das in Lösung optisch active Camphersäureanhydrid zeigt keine Hemiëdrie, es gab keine Spur von Pyroelektricität, und auch durch Aetzfiguren konnte keine Hemiëdrie nachgewiesen werden.

J. Bredt. Die Camphoronsäure[1]). Enthält eine Discussion der verschiedenen Campherformeln und ein umfangreiches experimentelles Material über die Camphoronsäure, ihre Ester und Zersetzungsproducte, sowie eine Schlufsbetrachtung über die Constitution der Camphoronsäure.

Gust. Komppa. Versuch zur synthetischen Darstellung der Camphoronsäure und ihrer Abkömmlinge[2]).

Ferd. Tiemann. Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure[3]).

Fr. Mahla u. Ferd. Tiemann. Ueber Terpenylsäure[4]).

Fr. Mahla u. Ferd. Tiemann. Ueber die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure[5]).

A. Béhal et E. Blaise. Action de l'hypoazitide sur l'acide campholénique[6]).

Béhal et Guerbet. Oxydation der Campholensäuren mit Brom[7]).

Guerbet et Béhal. Sur la constitution de l'acide campholénique inactif[8]).

Adolf Baeyer und Bertram Prentice. Beiträge zur Geschichte des Pulegons[9]).

Adolf Baeyer und Wladimir Ipatiew. Ueber die Caronsäure[10]). Die Oxydation des Carons mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur liefert die Caronsäure, welche in zwei stereoisomeren Formen entsteht: cis-Caronsäure, $C_7H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 174 bis 175°, ihr Anhydrid schmilzt bei 54 bis 56°; trans-Caronsäure, $C_7H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 212°, giebt kein Anhydrid. Beide

[1]) Ann. Chem. 292, 55—132. — [2]) Ber. 29, 1619—1625. — [3]) Daselbst, S. 2612—2615. — [4]) Daselbst, S. 928—935. — [5]) Daselbst, S. 2621—2622. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 15, 25—31. — [7]) Daselbst, S. 884. — [8]) Compt. rend. 122, 1493—1496. — [9]) Ber. 29, 1078—1084. — [10]) Daselbst, S. 2796—2802.

Digitized by Google

Modificationen werden durch Bromwasserstoffsäure bei 100° in Terebinsäure umgelagert.

O. Wallach. Ueber Condensationsproducte cyklischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe[1]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur les aldéhydes dérivées des alcools, $C_{10}H_{18}O$[2]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Synthèse de la methylhepténone naturelle[3]). Durch Einwirkung von Amylendibromür auf Natriumacetylaceton wird ein mit dem natürlichen Methylheptenon identisches Product vom Siedepunkt 170 bis 172° erhalten.

Ferd. Tiemann. Ueber das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethylketon)[4]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Synthèse partielle de l'acide géranique; constitution du lémonol et du lémonal[5]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur l'homolinalool et sur la constitution du licaréol et du licarhodol[6]).

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber Homolinalool[7]). Inactives Homolinalool wird durch Condensation von Methylheptenon und Allyljodid mit Zink erhalten.

H. Erdmann und P. Huth. Zur Kenntnifs des Rhodinols oder Geraniols[8]). Durch Darstellung des Diphenylurethans, $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{17}$, Schmelzpunkt 84°, aus Handels-Rhodinol, -Geraniol und -Reuniol soll die Identität aller bewiesen werden, und es wird für alle drei der Name Rhodinol vorgeschlagen.

J. Bertram und E. Gildemeister. Ueber Geraniol und Rhodinol[9]). Es werden sowohl die Literaturangaben von Erdmann und Ruth berichtigt und ergänzt, als auch deren Ansichten widerlegt; zwischen Reuniol (Rhodinol) und Geraniol bestehen grofse Unterschiede, alle mit dem Namen „Rhodinol" bezeichneten Präparate sind unrein, während der Begriff „Geraniol" ein durchaus fester und dieser Körper physikalisch und chemisch wohl charakterisirt ist.

A. Hesse. Ueber die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol[10]). Betrifft gleichfalls ein Zurückweisen der irrthümlichen Ansichten von Erdmann und Huth.

---

[1]) Ber. 29, 1595—1601, 2955—2966. — [2]) Compt. rend. 122, 84—86. — [3]) Daselbst, S. 1423—1424. — [4]) Ber. 29, 2616—2621. — [5]) Compt. rend. 122, 393—395. — [6]) Daselbst, S. 842—844. — [7]) Ber. 29, 691—695. — [8]) J. pr. Chem. [2] 53, 42—46. — [9]) Daselbst, S. 225—237. — [10]) Daselbst, S. 238—241; vergl. auch Chem. Centr. 1896 [I], 811—812.

Digitized by Google

O. Wallach. Ueber Reuniol[1]). Es wird nachgewiesen, dafs *Reuniol*, $C_{10}H_{20}O$, Siedepunkt 114 bis 115° (13 mm), $d_{22} = 0{,}856$, ein neuer, von Geraniol sowohl in den Eigenschaften als auch in der Zusammensetzung verschiedener Fettalkohol ist, der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat u. a. die β-Methyladipinsäure vom Schmelzpunkt 86° liefert, und desen Constitution vermuthlich die folgende ist: $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$

Ph. Barbier et L. Bouveault. Extraction du rhodinol de l'essence de pélargonium et de l'essence de roses; identité de ces deux alcools[2]). Ebenfalls im Gegensatz zu Erdmann und Huth wird nachgewiesen, dafs Rhodinol und Geraniol verschieden sind, und dafs die beiden Hauptbestandtheile des Rosenöls und des französischen und algerischen Pelargoniumöls identisch und *Rhodinol* sind; dieses kann mit Hülfe seines Benzoats isolirt werden und stellt eine farblose Flüssigkeit $C_{10}H_{20}O$ dar, Siedepunkt 110° (10 mm), $d_0 = 0{,}8731$, $[\alpha]_D = -2{,}18°$.

Ph. Barbier et L. Bouveault. Constitution du rhodinol[3]). Durch Oxydation des reinen Rhodinols mit Chromsäuregemisch entsteht *Rhodinal*, Siedepunkt 90° (10 mm), und *Rhodinolsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Siedepunkt 147° (10 mm), aufserdem noch *β-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, vom Schmelzpunkt 95°, identisch mit der aus Pulegon gewonnenen, mit Hülfe der Anilide identificirt. Es werden daraufhin zwei Formeln für Rhodinol aufgestellt.

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur le rhodinal et sa transformation en menthone[4]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur le citronellal et son isomérie avec le rhodinal[5]).

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe[6]). *Citronellal*, $\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3{-}C}}{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.COH$, findet sich in vielen ätherischen Oelen, so z. B. im Citronellalöl, sein Siedepunkt ist 205 bis 208°, bezw. 103 bis 105° (bei 25 mm Druck), $d_{17,5°} = 0{,}8538$, $[\alpha]_D = +12{,}5°$. *Citronellaldoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, siedet bei 135 bis 136° (14 mm), *Nitril* der Citronellsäure, $C_{10}H_{17}N$, hat den Siedepunkt 94° (14 mm), *Citronellsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Siedepunkt 257°. Durch Reduction mit

[1]) Chem. Centr. 1896 [I], 809—810. — [2]) Compt. rend. 122, 529—531. — [3]) Daselbst, S. 673—675. — [4]) Daselbst, S. 737—739; vergl. auch Tiemann und Schmidt, Ber. 29, 925—926. — [5]) Compt. rend. 122, 795—796. — [6]) Ber. 29, 903—926.

Digitized by Google

Natriumamalgam wird Citronellal in *Citronellol*, $C_{10}H_{20}O$, übergeführt, Siedepunkt 117 bis 119° (17 mm), $d_{17,5°} = 8565$, $[\alpha]_D = +4{,}0°$, — sein *Acetal*, $C_{12}H_{22}O_2$, siedet bei 119 bis 121° (15 mm), $d_{17,5°} = 0{,}8928$, $[\alpha]_D = +2{,}37°$; Citronellylformiat siedet bei 97 bis 100° (10 mm). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt Citronellal die *d-β-Methyladipinsäure*, $HO_2C.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$, Siedepunkt 210 bis 212° (14,5 mm), Schmelzpunkt 84,5°, $[\alpha]_D =$ ca. $+6°$; die Säure ist früher schon aus Menthol, d-Pulegon, Menthon u. a. erhalten worden. — Citronellal liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° einen cyklischen Alkohol, *Isopulegol*, $C_{10}H_{18}O$, Siedepunkt 91° (13 mm), $d_{17,5°} = 0{,}9154$, $[\alpha]_D = -2{,}9°$; derselbe geht äufserst leicht in ein Keton, *Isopulegon*, über, Siedepunkt 85 bis 90° (13 mm), während das Pulegon bei 99 bis 101° (14 mm) siedet, beide sind *rechts*drehend; Isopulegon bildet *zwei* isomere *Oxime*, $C_{10}H_{17}NO$, ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, bei 120 bis 121° schmelzendes, und das nicht flüchtige Isomere, welches bei 134° schmilzt. Semicarbazid und Isopulegon liefern das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}:N.NH.CONH_2$, Schmelzpunkt 172°, scheint identisch zu sein mit dem aus Poley-Pulegon erhaltenen Semicarbazon. Trotz der Uebereinstimmung vieler Eigenschaften zwischen Isopulegol und Isopulegon mit Poley-Pulegol und -Pulegon glauben die Verfasser von der Identificirung beider Reihen vor der Hand absehen zu müssen. Das Semicarbazon des Citronellal-Pulegons liefert beim Kochen mit Säuren nicht Isopulegon, wie das Pulegonsemicarbazon Pulegon regeneriren läfst, sondern ein *Keton*, $C_7H_{12}O$, cyklisches Methylhexonon, dessen Oxim, $C_7H_{13}NO$, bei 43° schmilzt. — Da Citronellol häufiger als vermuthet in ätherischen Oelen vorkommt, und zwar meist in Gemeinschaft mit Geraniol, so haben die Verfasser eine Methode ersonnen, welche eine Isolirung des Citronellols ermöglicht, dabei auf die gröfsere Beständigkeit des Citronellols gegenüber Geraniol fufsend: man wirkt auf das Alkoholgemisch mit Phosphortrichlorid in ätherischer Lösung ein. Beim nachherigen Behandeln mit verdünnter Natronlauge erhält man einerseits in Wasser unlösliches Geranylchlorid und einen Kohlenwasserstoff, andererseits die wasserlösliche chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure. Mit Zuhülfenahme dieses Verfahrens wurde im türkischen Rosenöl *l-Citronellol (Rhodinol)*, $C_{10}H_{20}O$, der optische Antipode des durch Reduction von Citronellal erhaltenen d-Citronellols gefunden, Siedepunkt 113 bis 114° (15 mm), $d_{20} = 0{,}8612$, $[\alpha]_D = -5{,}03$. Wenn man Rhodinol (l-Citronellol)

Digitized by Google

genau ebenso wie d-Citronellal abbaut, erhält man neben Aceton die *l-β-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 84,5°, $[\alpha]_D =$ — ca. 6°; mischt man gleiche Theile von d- und l-β-Methyladipinsäure und läfst krystallisiren, so erhält man die inactive *racemische β-Methyladipinsäure*, Schmelzpunkt 93 bis 94° und schwerer löslich als die optischen Componenten. Im *spanischen* Geraniumöl wurden beide optischen Isomeren mit Vorwalten der l-Form gefunden, desgleichen im afrikanischen Geraniumöl und in den Pelargoniumölen; oxydirt man das aus Pelargoniumölen isolirte Citronellol, so resultirt eine bei 89 bis 90° schmelzende und nur ganz schwach linksdrehende β-Methyladipinsäure, aus welcher durch Umkrystallisiren die reine *i-β-Methyladipinsäure* vom Schmelzpunkt 93 bis 94° erhalten wird.

Ferd. Tiemann und Paul Krüger. Ueber zwei sauerstoffhaltige Basen aus Citronellaldoxim[1]).

Alkaloïdgruppe.

Bibliographie.

Icilio Guareschi. Einführung in das Studium der Alkaloïde. Deutsch bearbeitet von Hermann Kunz-Krause. I. Hälfte, Berlin 1896. — Das Werk enthält: einen geschichtlichen Ueberblick, allgemeine Charakterisirung der Alkaloïdbasen, Methoden und Reagentien zum Nachweis der Alkaloïde; die Classification und Nomenclatur der Alkaloïde betrifft fünf Abschnitte: I. Basen mit offener Kette, II. Basen mit geschlossener Kette (darunter Pyridin, Pilocarpin, Atropin, Cocaïn, Coniïn, Nicotin etc.). Mitten in der Betrachtung der Basen dieser Gruppe schliefst die erste Hälfte des Werkes, welche die beste, ausführlichste und sogar die Erfahrungen des letzten Jahres berücksichtigende Monographie der Alkaloïde darstellt.

Léger. Les alcaloïdes des quinquinas[2]).

Chr. Moureau. Constitution chimique de l'Atropine, de la Cocaïne et des autres alcaloïdes des Solanées et de la feuille de Coca[3]). Enthält eine Besprechung des Tropins, der Tropeïne, des Atropins, Ecgonins und Cocaïns. Der Schwerpunkt ruht in der Entwicklung der Constitutionsformeln, leider werden aber nur die Literaturangaben älteren Datums berücksichtigt, beispiels-

---

[1]) Ber. 29, 926—928. — [2]) Vergl. die Anzeige in Bull. soc. chim. [3] 15, 983. — [3]) Les actualités chimiques, t. 1, p. 141—166.

Digitized by Google

halber bezieht sich das einzige neueste Citat auf die Berliner Berichte vom Jahre 1893.

J. M. Lovén. Zur Kenntnifs des Phenyläthylamins[1]). Das *Phenyläthylamin*, $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist von Kraft mit Hülfe des Tartrats vergeblich in die optischen Componenten zu spalten versucht. Die vom Verfasser wieder aufgenommenen Versuche führten jedoch zu einem positiven Resultat: aus der wässrigen Bitartratlösung des Phenyläthylamins wurden wasserhaltige, nadelförmige Krystalle, $C_6H_5CH(NH_2).CH_3.C_4H_6O_6 + 1^1/_2 H_2O$, erhalten, die eine Base mit schwacher Rechtsdrehung lieferten, sowie dicke, prismatische Krystalle, $C_6H_5CH(NH_2).CH_3.C_4H_6O_6$, aus welchen eine in ätherischer Lösung stark linksdrehende Base isolirt wurde. Hiermit ist gezeigt worden, dafs das Phenyläthylamin mit Hülfe des Bitartrats in seine optischen Componenten zerlegt werden kann.

W. Marckwald. Ueber die optisch activen α-Pipecoline und das sogenannte Isopipecolin[2]). Eine nahezu quantitative Spaltung des i-α-Pipecolins in die beiden activen Formen wird erreicht, wenn man den beim Eindampfen von Pipecolin*rechts*-bitartratlösung verbleibenden Syrup mit Hülfe von einigen Kryställchen des sauren traubensauren i-α-Pipecolins zum Krystallisiren bringt: es kystallisirt reines Bitartrat des d-Pipecolins; aus der Mutterlauge wird die Base frei gemacht und in das saure *links*weinsaure Salz übergeführt, welches seinerseits Krystalle von reinem, saurem, l-weinsaurem l-Pipecolin gab. Beide Bitartrate besitzen denselben Schmelzpunkt 65 bis 66° und haben die Zusammensetzung $C_6H_{13}N.C_4H_6O_6 + 2H_2O$, bei 40° werden sie wasserfrei und schmelzen dann bei 111 bis 112°; sie sind nach Fock enantiomorph, monoklin-hemimorph. Saures traubensaures α-Pipecolin wurde sowohl aus Traubensäure und i-α-Pipecolin, als auch aus gleichen Mengen d-Pipecolin-d-bitartrat + l-Pipecolin-l-bitartrat, sowie d-Pipecolin-l-bitartrat + l-Pipecolin-d-bitartrat dargestellt, es enthält nur 1 Mol. H_{20}: $C_6H_{13}N.C_4H_6O_6 + H_2O$, Schmelzpunkt 85°, monoklin und verschieden von den activen Componenten; d-Pipecolin-l-bitartrat und l-Pipecolin-d-bitartrat haben die Zusammensetzung $C_6H_{13}N.C_4H_6O_6 + H_2O$, Schmelzpunkt 45 bis 46°, entwässert schmelzen sie bei 126°. Die Derivate der activen Basen — die das gleiche, nur entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzen — und der inactiven zeigen folgende Schmelzpunkte:

---

[1]) Ber. 29, 2313—2315. — [2]) Daselbst, S. 43—51.

Digitized by Google

	Schmelzpunkt der activen Salze	Schmelzpunkt des inactiven Salzes
$C_6H_{13}N.HCl$	190°	205°
$(C_6H_{13}N.HJ)_2CdJ_2$	147°	131°
$(C_6H_{13}N.)_2H_2PtCl_6$	194°	186°
$C_6H_{13}N.HAuCl_4$	131 bis 132°	118 bis 119°
$C_6H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ . . .	116 bis 117°	127 bis 128°
$C_6H_{13}N.CS.SHC_6H_{13}N$ . .	141 bis 142°	125°.

Des Weiteren wird gezeigt, dafs das von Ladenburg bei der Destillation des d-α-Pipecolins über Zinkstaub erhaltene *d-Isopipecolin* ein Gemisch des d-α-Pipecolins mit racemischem α-Pipecolin darstellt.

A. Ladenburg. Ueber das Isopipecolin[1]). Es werden in Anlafs der obigen Resultate Marckwald's nochmals alle Gründe angeführt, die seiner Zeit zur Annahme eines selbständigen Isopipecolins geführt haben.

W. Marckwald. Ueber das Isopipecolin Ladenburg's[2]). In Erwiderung auf die obigen Bemerkungen Ladenburg's wird die Nichtstichhaltigkeit des nur negativen Beweises Ladenburg's für die Existenz des Isopipecolins entwickelt und daneben auf den von Marckwald geführten positiven Beweis verwiesen, dafs thatsächlich das Isopipecolin ein Gemenge von d- und l-Pipecolin ist.

Richard Wolffenstein. Ueber stereoisomere Coniïne[3]). Das im natürlichen Coniïn vorkommende γ-Coniceïn läfst sich leicht zu reinem inactivem Coniïn reduciren; das Platinsalz desselben zeigte sich in Alkoholäther schwer löslich. Seiner Zeit hatte Ladenburg sein Isoconiïn von den anderen activen Coniïnen gerade durch die Schwerlöslichkeit des Isoconiïn-Platinats in Alkoholäther getrennt, für dieses Salz wurde Dimorphismus constatirt, indem es sowohl rhombisch, Schmelzpunkt 175°, als auch monoklin, Schmelzpunkt 160°, auftritt. Verfasser hatte nun schon früher gezeigt, dafs die ersteren Krystalle identisch mit dem Platinsalz des Rechtsconiïns sind; es wird nun auch für die monokline Form des Isoconiïnplatinats nachgewiesen, dafs sie in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt 160°, und Krystallform völlig übereinstimmt mit dem Platinsalz des inactiven Coniïns; das Isoconiïn stellt demnach keine stereochemische Form des Coniïns dar, sondern ein blofses Gemenge von Rechtsconiïn mit inactivem Coniïn.

---

[1]) Ber. 29, 422—424. — [2]) Daselbst, S. 1293—1296. — [3]) Daselbst, S. 1956—1959.

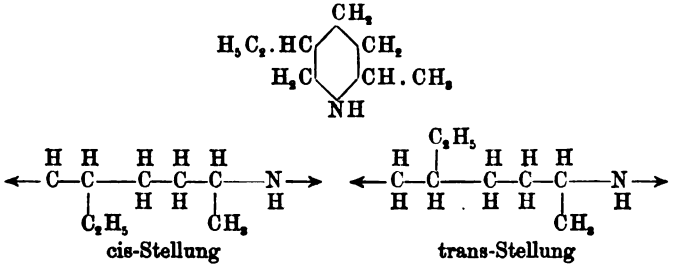
Digitized by Google

L. Levy und R. Wolffenstein. Ueber stereoisomere Copellidine[1]). Bei der Reduction des Collidins entsteht ein dem Copellidin stereoisomeres Isocopellidin; beide Basen wurden mit Hülfe der Rechtsweinsäure gespalten, die Eigenschaften der sechs Isomeren sind die folgenden:

	Copellidin		
	racemisch	rechts	links
Siedepunkt	162—162,5°	162,2—162,8°	162—164°
Spec. Gewicht	$d_{18} = 0{,}8362$	$d_{15} = 0{,}8375$	$d_{19} = 0{,}8347$
Spec. Drehung $[\alpha]_D$	= —	= + 36,93°	= — 16,26°
Schmp. des HCl-Salzes	173°	215°	—
„ „ HBr- „	169°	216°	—
„ „ Goldsalzes	105°	89°	—
„ „ Bitartrats	—	61°	Syrup

	Isocopellidin		
	racemisch	links	rechts
Siedepunkt	162—164°	162,2—162,5°	163—166°
Spec. Gewicht	$d_{21} = 0{,}8484$	$d_{17} = 0{,}8435$	$d_{18} = 0{,}8500$
Spec. Drehung $[\alpha]_D$	—	= — 57,03°	= + 4,23°
Schmp. des HCl-Salzes	zerfliefslich	—	—
„ „ HBr. „	108—114°	113—115°	—
„ „ Goldsalzes	75—85°	115°	—
„ „ Bitartrats	—	61—62°	Syrup

Die Stereoisomerie beider Copellidine beruht vermuthlich auf den beiden möglichen Stellungen der Methyl- zur Aethylgruppe:



A. Ladenburg. Ueber den asymmetrischen Stickstoff. IV. Abhandlung[2]). Die Angaben Wolffenstein's, dafs in dem Isoconiïn d-Coniïn und racemisches Coniïn enthalten sei, wird bestätigt und die Gründe discutirt, die trotzdem die Existenz eines dem natürlichen Coniïn beigemengten Isomeren mit niedrigerem Drehungsvermögen wahrscheinlich machen.

[1]) Ber. 29, 1959—1960. — [2]) Daselbst, S. 2706—2709.

Digitized by Google

A. Ladenburg. Ueber den asymmetrischen Stickstoff. V. Abhandlung [1]). Auf Grund der bisher vorliegenden drei Reihen von Thatsachen — Isoconiïn, Benzylmalimide Giustiniani's, Dibenzoylmethyltartrimide — formulirt der Verfasser seine Anschauungen über den asymmetrischen Stickstoff dahin, dafs er von einem solchen im Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffs absieht, d. h. er glaubt „nicht mehr, dafs es möglich sein wird, Stickstoffverbindungen darzustellen, die den polarisirten Lichtstrahl abzulenken vermögen, wenn sie nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten". (Vergl. dagegen das linksdrehende Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid Le Bel's. Der Ref.) „Dagegen verstehe ich unter asymmetrischem Stickstoff ein solches Atom, das die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufene optische Activität zu modificiren vermag." „Ein asymmetrisches Stickstoffatom definire ich weiter dahin, dafs zwei Valenzen desselben einer ringförmigen Bindung angehören müssen, während die dritte in anderer Weise gebunden ist, und zwar darf der Ring weder eine Symmetrie, noch eine Pseudosymmetrie besitzen müssen."

Fritz Mende. Die Spaltung der Pipecolinsäure in ihre beiden optischen Componenten [2]). Pipecolinsäure, $C_6H_{11}NO_2$, vom Schmelzpunkt 261°, enthält als Hexahydro-α-monocarbonsäure des Pyridins ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; Spaltungsversuche mit Strychnin blieben ohne Erfolg, dagegen wurde mit Hülfe von Weinsäure die Zerlegung erreicht; aus der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst die *saure d-weinsaure d-Pipecolinsäure*, $C_{10}H_{17}NO_8$, vom Schmelzpunkt 187° ab; die freie d-Pipecolinsäure schmilzt bei 270° und besitzt $[\alpha]_D = 33{,}4$ bis $35{,}7°$ in Wasser und bei zunehmender Concentration. Aus der Mutterlauge wurde nach Marckwald's Verfahren die saure l-weinsaure l-Pipecolinsäure gewonnen, welche denselben Schmelzpunkt wie die obige d-Säure zeigte, die l-Säure hat den Schmelzpunkt 270° und dreht nahezu ebenso viel nach links, wie die d-Säure nach rechts.

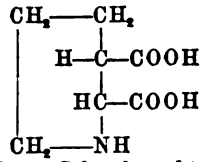
Richard Willstätter. Ueber einige Derivate der Pipecolinsäure [3]). Aus reiner i-Pipecolinsäure vom Schmelzpunkt 264° wurden hergestellt: Der *Aethylester*, $C_5H_{10}N.COOC_2H_5$, vom Siedepunkt 216 bis 217° (corr.); die ölige *Nitrosopipecolinsäure*, $C_6H_{10}N_2O_3$; das Platindoppelsalz der Pipecolinsäure, $C_{12}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt.2H_2O$, vom Schmelzpunkt 184°; das Jodmethylat

[1]) Ber. 29, 2710—2719. — [2]) Daselbst, S. 2887—2889. — [3]) Daselbst, S. 389—392.

Digitized by Google

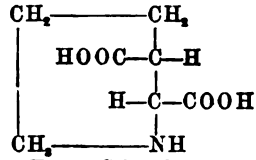
des n-Methylpipecolinsäureäthylesters, $(CH_2)_4 . N(CH_3)(CH_3J) . CHCOOC_2H_5$, vom Schmelzpunkt 127 bis 128°; das Golddoppelsalz, $C_5H_9N(CH_3).COOC_2H_5.CH_3Cl.AuCl_3$, Schmelzpunkt 78°, sowie $C_5H_9N(CH_3).COOH.CH_3Cl.AuCl_3$ vom Schmelzpunkt 227 bis 228°.

E. Besthorn. Ueber Hexahydrochinolinsäuren. II[1]). Die Hexahydrochinolinsäuren kommen in zwei stereoisomeren Formen vor:



cis-Form, Schmelzpunkt 227°

und



trans-Form, Schmelzpunkt 253°.

Dem Verfasser war es früher gelungen, die trans-Säure in ihre optischen Antipoden zu zerlegen, während die Spaltungsversuche der cis-Säure vermittelst ihrer Cinchoninsalze nicht zum Ziele führten. Unter Anwendung der Nitrosoverbindung der cis-Hexahydrochinolinsäure, $C_7H_{10}N_2O_5$, vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, mit Zuhülfenahme des Strychnins wurde die Spaltung ermöglicht. Die vom Strychnin getrennte alkalische Lösung der ersten Krystallisation gab starke Rechtsdrehung, während in den Mutterlaugen die l-Form nachgewiesen werden konnte, — im selben Sinne drehten auch die freien Nitrososäuren; der Schmelzpunkt der l-Nitrosäure lag bei 152 bis 153° und die Säure war in Aether schwerer löslich, als die racemische Form; die aus den activen Nitrosäuren freigemachten Hexahydrochinolinsäuren zeigten in salzsaurer zehnprocentiger Lösung keine Drehung, welche jedoch beim Zusatz von Nitrit wieder hervortrat.

E. Schulze. Ueber das Vorkommen von Arginin in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen[2]). Das von Steiger und Schulze als ein Bestandtheil der etiolirten Keimpflanzen von Lupinus luteus beschriebene *Arginin* $= C_6H_{14}N_4O_2$ ist nunmehr auch in den Knollen der Steckrübe oder des Erdkohlrabis (Brassica rapa var. rapifera) und des Tobinamburs (Helianthus tuberosus), sowie in den Wurzeln von Ptelea trifoliata aufgefunden worden; höchst wahrscheinlich enthalten auch die Wurzeln der Cichorie (Cychorium Intynus) Arginin; dafs in den Wurzeln von Lupinus luteus das Arginin auf Kosten der Proteïnstoffe sich bildet, ist vom Verfasser früher nachgewiesen worden.

[1]) Ber. 29, 2662—2666. — [2]) Daselbst, S. 352—355.

Digitized by Google

S. G. Hedin. Ueber die Bildung von Arginin aus Proteïnkörpern[1]). — Schon 1895 hatte der Verfasser beim Kochen von Hornsubstanz mit Salzsäure und Zinnchlorür eine Substanz $C_6H_{14}N_4O_2$ isolirt. Es wird dieser Körper nunmehr eingehender untersucht. Das *Nitrat*, $C_6H_{14}N_4O_4 . HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$, reagirt schwach sauer und ist *rechts*drehend; es wird ein saures Nitrat, das Chlorhydrat und das Silbersalz, beschrieben und beim directen Vergleich mit dem Arginin von Schulze die Identität beider Körper nachgewiesen, beide gaben in gleicher Weise beim Kochen mit Barythydrat Harnstoff. Arginin wurde ferner gewonnen aus Leim, Conglutin, Eieralbumin, aus Blutserum, Caseïn, welche alle beim Kochen mit Salzsäure 0,25 bis 2,75 Proc. Arginin liefern.

Atanasio Quiriga. Argine. Arginine[2]). — Aus einer im Westen Brasiliens vorkommenden Baumart, die der Verfasser Argin nennt, wurde ein in prismatischen, geruchlosen, bitter schmeckenden Krystallen auftretendes Alkaloïd, *Arginin*, isolirt.

E. Vongerichten. Zur Kenntnifs des Morphins[3]). — Zur Prüfung der von Knorr für das Morphin aufgestellten Oxazinformel wird das vorliegende Versuchsmaterial discutirt; es wird die Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds studirt, welche nach der Gleichung verläuft: $C_{18}H_{20}NO_3 . CH_3 . CH_3 . OH = N(CH_3)_3 + C_{15}H_{10}O_2 + C_2H_4 + H_2O$; nach der Knorr'schen Formel sollte man Aldehyd oder Aethylenoxyd und Wasserstoff als Spaltungsproducte erwarten; der Körper $C_{15}H_{16}O_2$, in welchem eine Methoxylgruppe enthalten ist und der mit Zinkstaub Phenanthren liefert, giebt ein bei 290° schmelzendes Bromderivat, $C_{15}H_8Br_4O_2$; die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers $C_{15}H_{10}O_2$ ergab normale Werthe.

E. Vongerichten. Ueber Methylpseudomorphin und dessen Beziehungen zu Pseudomorphin und Morphin[4]). — Aus Morphin wurde durch Oxydation Pseudomorphin erhalten und dieses in Dimethylpseudomorphin überzuführen versucht, es resultirte immer nur *Monomethylpseudomorphin*, $C_{35}H_{38}N_2O_6 + 7H_2O$, das bei 257° sich schwärzt, dessen *salzsaures* Salz, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . 2HCl + 4H_2O$, dessen Platinsalz, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . H_2PtCl_6$, sowie Sulfat, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . H_2SO_4$, beschrieben werden. An das Methylpseudomorphin lassen sich 2 Mol. Jodmethyl anlagern, indem *Methylpseudomorphindijodmethylat*, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . 2JCH_3 + 4H_2O$, entsteht; dieses giebt

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 155—168. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 787—791. — [3]) Ber. 29, 65—68. — [4]) Ann. Chem. 294, 206—219.

Digitized by Google

mit Ammoniak das *basische* Jodid, $C_{35}H_{38}N_2O_6<\begin{matrix}CH_3J\\CH_2OH\end{matrix}+6H_2O$. Während Morphin leicht mit Chlordinitrobenzol reagirt, scheint das Phenylhydroxyl des Pseudomorphins wenig Neigung zu dieser Reaction zu besitzen. Nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, giebt Morphin ein amorphes *Monobenzoylmorphin*, Pseudomorphin ein *Dibenzoylpseudomorphin*, während Methylpseudomorphin unter völliger Benzoylirung seiner Hydroxyle ein *Tribenzoylderivat* giebt; auch liefs sich das *Triacetylmethylpseudomorphin* leicht aus Methylpseudomorphin darstellen. *Codeïn*, der Methylester des Morphins, läfst sich nicht zu einem dem Morphin homologen Körper oxydiren, ebenso verhielt sich Methylmorphimethinjodmethylat und Diacetylmorphinjodmethylat. Die Bildung des Pseudomorphins aus Morphin ist durch das freie Phenolhydroxyl des Morphins bedingt, ist dieses alkylirt oder acidylirt, so tritt nicht die analoge Reaction ein.

J. Gadamer. Zur Kenntnifs des Atropins bezüglich seines Drehungsvermögens als freie Base und in Form seiner Salze[1]). — Nach Hesse, sowie Witt und Bredig ist freies Atropin, sowie das Sulfat linksdrehend; auch der Verfasser fand an Merck'schen Präparaten erhebliche Linksdrehung. Aus denselben wurde reines Atropin dargestellt; es besafs den Schmelzpunkt 115,5 bis 116° und wurde, gleich wie sein Oxalat und Sulfat, inactiv befunden; das *Sulfat* enthält 1 Mol. H_2O und schmilzt bei 151 bis 154°, während das entwässerte Salz bei 161° schmilzt. Parallel dargestelltes *Hyoscyaminsulfat* zeigte wasserfrei $[\alpha]_D = -26{,}8$ bis $-27{,}3°$. *Atropinoxalat* schmilzt bei 188 bis 188,5° und krystallisirt fast quantitativ aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol; das *Hyoscyaminoxalat* schmolz bei 173° und zeigte $[\alpha]_D = -24{,}07°$. Das *Goldsalz* des *i-Atropins*, $C_{17}H_{23}NO_3 . HAuCl_4$, wurde als milchige Trübung erhalten, die nach zwölf Stunden in feine Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 138° sich umwandelte. Anschliefsend wird mitgetheilt, dafs aus Roh-Duboisin isolirt werden konnten: Scopolamin, Hyoscyamin, Atropin, aufserdem noch wahrscheinlich ein neues Alkaloïd.

O. Hesse. Zur Kenntnifs des Hyoscins[2]). — Es wird dargethan, dafs die von Ladenburg isolirte Base *Hyoscin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, in reiner Form die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4$ besitzt; ihr Goldsalz schmilzt bei 198 bis 199°, das Bromhydrat krystallisirt mit 3 Mol. H_2O und schmilzt entwässert bei 181° und zeigt bei 15°

[1]) Chem. Centr. 67, II, 794—795. — [2]) Ber. 29, 1771—1776.

Digitized by Google

und $p = 4 : [\alpha]_D = -22{,}5^0$. Die Base zerfällt unter dem Einfluſs von Alkali in das Alkaloïd *Oscin*, $C_8H_{13}NO_2$, und in Tropasäure, bezw. Atropasäure.

O. Hesse. Ueber Scopolamin und Atroscin[1]). — Für das von Bender aus den Wurzeln von Scopolia atropoïdes erhaltene Alkaloïd wurde von E. Schmidt der Name Scopolamin vorgeschlagen und diese Base als verschieden von Hyoscin betrachtet; da aber das Scopolamin günstiger wirken soll als Hyoscin, so hat der Verfasser das Scopolamin untersucht und in demselben neben Hyoscin noch eine *inactive* Base, $C_{17}H_{21}NO_4$, *Atroscin* genannt, nachgewiesen, welche bei 36 bis 37° schmilzt und durch Kalilauge in Oscin und Atropasäure gespalten wird, — das Chlorhydrat der Base, $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$, ist inactiv, das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4 . HAuCl_4$, schmilzt bei 201 bis 202°, das Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + {}^1/_2 H_2O$, ist optisch inactiv. Versuche zur Ueberführung des Hyoscins in sein Isomeres, Atroscin, waren erfolglos. Königshöfer hat die physiologische Wirkung des Atroscins genau studirt. Es wird ferner die Behauptung von E. Schmidt, daſs Atroscin identisch sei mit seinem i-Scopolamin, zurückgewiesen und vorgeschlagen, behufs Vermeidung von Irrthümern, den Namen „Scopolamin" aus der Literatur zu streichen.

Ernst Schmidt: Ueber das Scopolamin[2]). — Enthält die Erwiderung auf die obige Arbeit O. Hesse's. Verfasser hält an seiner Scopolaminformel $C_{17}H_{21}NO_4$, sowie an der Einheitlichkeit seines i-Scopolamins fest und belegt diese Anschauung durch mannigfache Daten.

O. Hesse. Ueber Scopolamin und i-Scopolamin[3]). — In Gegenäuſserung auf E. Schmidt's Erwiderung weist Hesse darauf hin, daſs inzwischen auch die Firma Gehe & Co. die Identität von Scopolamin mit Hyoscin bestätigt habe; es werden einige Angaben Schmidt's berichtigt und weitere Thatsachen zu Gunsten der Anschauung des Verfassers vorgebracht.

C. Liebermann. Ueber den Aufbau eines isomeren Narcotins[4]). — In Gegenwart von Schwefelsäure geben Opiansäure und Hydrocotarnin unter Wasseraustritt ein Isomeres des Narcotins, das *Isonarcotin*, $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases} CO \\ >O \\ CH \end{cases} . C_{12}H_{14}NO_3$, Schmelzpunkt 194°, welches mit reiner concentrirter Schwefelsäure Carmin-

[1]) Ber. 29, 1776—1785. — [2]) Daselbst, S. 2009—2014. — [3]) Daselbst S. 2439—2442. — [4]) Daselbst, S. 183—187.

Digitized by Google

färbung giebt. Barytwasser giebt ein *isonarcotinsaures* Salz, $C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}COOCa\\CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}$; *salzsaures* Isonarcotin; $C_{22}H_{23}NO_7 . HCl + 2H_2O$; *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{23}NO_7)_2 . H_2PtCl_6$; *Goldsalz*, $C_{22}H_{23}NO_7 . HCl . AuCl_3$. Aus Phtalaldehydsäure und Hydrocotarnin läfst sich ein analoges Alkaloïd *Hydrocotarnin-phtalid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\>O\\CH.C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}$, gewinnen; dasselbe schmilzt bei 193°, löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und giebt ein Jodhydrat, $C_{20}H_{19}NO_5.HJ$, und ein Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2 . H_2PtCl_6$.

C. Liebermann. Ueber Derivate des Isonarcotins[1]). — Das aus Bromopiansäure und Hydrocotarnin erhaltene *Bromisonarcotin*, $C_6HBr(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO\\>O\\CH.C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}$, schmilzt bei 175°; in gleicher Weise führt Nitroopiansäure zu *Nitroisonarcotin*, $C_{32}H_{22}(NO_2)NO_7$, Schmelzpunkt 205°, Methylnoropiansäure zu *Methylnorisonarcotin*, $C_{21}H_{21}NO_7$, das bei 209° schmilzt und auch mit $^1/_2$ Mol. Benzol krystallisirt, — die Benzolverbindung hat den Schmelzpunkt 149 bis 151°; *Methylnorisonarcotinnatrium*, $C_{21}H_{20}NaNO_7$, *salzsaures* Methylnorisonarcotin, $C_{21}H_{21}NO_7.HCl$, salzsaures Methylnorisonarcotinplatinchlorid, $(C_{21}H_{21}NO_7.HCl)_2PtCl_4$. Aus Benzaldehyd und Hydrocotarnin resultirte *Oxybenzylhydrocotarnin*, $C_6H_5CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3$, Schmelzpunkt 240°.

Martin Freund und Rob. Niederhofheim. Beitrag zur Kenntnifs des Pseudoaconitins[2]). — Merck'sches *Pseudoaconitin*, von Aconitum ferox, besafs die Zusammensetzung $C_{36}H_{49}NO_{12}$ und den Schmelzpunkt 212°; das Alkaloïd lieferte ein *Jodhydrat*, $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ$, Schmelzpunkt 215 bis 217°, ein *Nitrat*, $C_{36}H_{49}NO_{12}.HNO_3$, vom Schmelzpunkt 185 bis 186°, ein bei 195 bis 200° sich zersetzendes, schwer lösliches *Rhodanat* und ein *Aurochlorat*, $C_{36}H_{49}NO_{12}HAuCl_4$, vom Schmelzpunkt 236 bis 238°. Das Pseudoaconitin spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und *Picro-ψ-aconitin*, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, vom Schmelzpunkt 210°; das *Jodhydrat* dieser neuen Base, $C_{34}H_{47}NO_{11}.HJ$, schmilzt bei 205 bis 207°. Das Picro-ψ-acotinin wird beim Kochen mit gesättigter Kalilauge weiter gespalten in Veratrumsäure, $(CH_3O)_2C_6H_3COOH$, und *Pseudoaconin*, $C_{25}H_{39}NO_8$, einen gelblich-braunen Firnifs, der

[1]) Ber. 29, 2040—2045. — [2]) Daselbst, S. 852—858.

Digitized by Google

eine nach Traube's Messungen rhombisch-hemiëdrisch krystallisirende *Aceton*verbindung, $C_{25}H_{39}NO_8 + C_3H_6O$, giebt, welche bei 86 bis 87° unter Aufschäumen schmilzt.

Wyndham R. Dunstan, Thomas Tickle und D. H. Jackson. The Action of Methyl Alcohol on Aconitine[1]). — Wird Aconitin oder ein Salz desselben mit Methylalkohol erhitzt, so tritt unter Essigsäureabspaltung und Aufnahme einer Methylgruppe die Bildung von *Methylbenzaconin*, $C_{32}H_{45}NO_{11}$, ein; dasselbe schmilzt bei 210 bis 211° (corr.) und bildet gut krystallisirende Salze; bei der Hydrolyse spaltet es Benzoësäure ab und scheint in Methylaconin überzugehen.

Hooper Albert Dickinson Jowett. Contributions to our Knowledge of the Aconite Alcaloïds[2]). — Es wurde das 1873 von Broughton aus den Wurzeln des nicht giftigen Aconitum heterophyllum isolirte, *Atisin* genannte Alkaloïd näher untersucht. Dasselbe wurde als ein farbloser Firnifs erhalten, besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{31}NO_2$ und die spec. Drehung $[\alpha]_D^{9} = -19{,}6°$ (in Alkohol); von den krystallinischen Salzen wurden untersucht: *Atisinchlorhydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HCl$, Schmelzpunkt 296° (corr.), $[\alpha]_D = +18{,}46°$ (in Wasser), das Molekulargewicht ist normal; *Bromhydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HBr$, Schmelzpunkt 273°, $[\alpha]_D = +24{,}3°$ (in Wasser); *Jodhydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HJ$, Schmelzpunkt 279 bis 280° (corr.), $[\alpha]_D = +27{,}4°$ (in Wasser); *Atisinnitrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HNO_3$, Schmelzpunkt 252° (corr.), $[\alpha]_D = +28{,}3°$ (in Wasser); das amorphe *Atisingoldchlorid*, $C_{22}H_{31}NO_2.HAuCl_4$; das krystallinische *Platinsalz*, $(C_{22}H_{31}NO_2)_2.H_2PtCl_6$, Schmelzpunkt 229° (corr.). Bei der Behandlung des Atisins mit alkoholischem Alkali erhält man eine neue firnifsartige *Base*, $C_{22}H_{31}NO_2.H_2O$, deren Goldsalz $= (C_{22}H_{31}NO_2.H_2O).HAuCl_4$, das Platinsalz, $(C_{22}H_{31}NO_2.H_2O)_2.H_2PtCl_6$, schmilzt bei 236° (corr.). Atisinnitrat ist in kleinen Dosen ungiftig.

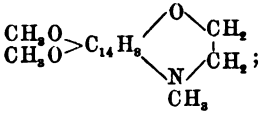
A. Heffler. Ueber Cacteenalkaloïde[3]). — Aus der mexikanischen Cactee Anhalonium Williamsi hatte Verfasser ein Alkaloïd erhalten, das *Pellotin* genannt wurde und die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_3$ besitzt; es giebt ein *Quecksilberchloridsalz*, $C_{13}H_{19}NO_3.HClHgCl_2$, und repräsentirt eine tertiäre Base, die zwei Methoxylgruppen enthält, das dritte Sauerstoffatom ist in einem Hydroxyl gebunden und liefert mit Benzoylchlorid ein öliges *Benzoylpellotin*, $C_{13}H_{18}NO_3.C_7H_5O$, dessen krystallinisches *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{18}NO_3$

[1]) Chem. News 74, 120—121. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1518—1526. — [3]) Ber. 29. 216—227; vergl. auch Chem. Centr. 67, II, 393.

Digitized by Google

. $C_7H_5O)_2$. H_2PtCl_6, sowie *Golddoppelsalz*, $(C_{13}H_{18}NO_3 . C_7H_5O)$. $HAuCl_4$, beschrieben werden. *Methylpellotinjodmethylat*, $C_{11}H_{12}(OCH_3)_3N . CH_3J$, schmilzt bei 225°; aus demselben kann das Methylpellotinchlormethylat, $C_{14}H_{21}NO_3 . CH_3Cl$, sowie dessen Platindoppelsalz erhalten werden. Die freie *Ammonium*base wurde aus dem Methylpellotinjodmethylat durch Umsetzung mit Silberoxyd als hygroskopische, bei 185° schmelzende Krystallmasse gewonnen. Ferner wurde isolirt der Monomethylester, $C_{11}H_{12}N(OH)_2(OCH_3)$, Schmelzpunkt 93°. Bei der Destillation mit Natronkalk gab Pellotin Trimethylamin, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure. — Aus Anhalonium Lewini Hennings (Lophophora Lewinii Rusby) wurden vier Alkaloïde isolirt. 1. *Mezcalin*, $C_{11}H_{17}NO_3$, Schmelzpunkt 151°, giebt ein gut krystallisirendes *Sulfat*, $(C_{11}H_{17}NO_3)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$, und enthält drei Methoxylgruppen, das *Platin*salz, $(C_8H_8N(OCH_3)_3)_2 . H_2PtCl_6$. 2. *Anhaloniain*, $C_{12}H_{15}NO_3$, schmilzt bei 160°, enthält zwei Methoxylgruppen und giebt das *Platin*salz, $(C_{10}H_9NO(OCH_3)_2)_2 . H_2PtCl_6$; das krystallinische Chlorhydrat ist in Lösung rechtsdrehend. 3. *Anhalonin*, $C_{13}H_{15}NO_3$, Schmelzpunkt 85,5°, enthält eine Methoxylgruppe, giebt das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3) . HCl$, welches in Lösungen linksdrehend ist. 4. *Lophophorin*, $C_{13}H_{17}NO_3$, konnte nicht krystallinisch erhalten werden, liefert das *Platinsalz*, $(C_{13}H_{17}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, besitzt von den vier Alkaloïden die stärkste physiologische Wirkung. Für alle abgehandelten Alkaloïde werden die Farben und Fällungsreactionen angegeben.

M. Freund. Untersuchungen über das Thebaïn[1]). Die Formel des Thebaïns, $C_{19}H_{21}NO_3$, läfst sich auflösen in



durch Spaltung mit Essigsäureanhydrid erhält man $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!C_{14}H_7OH$ = *Thebaol*, welches seinerseits durch Oxydation in *Thebaolchinon* übergeht, das mit Phenanthrenchinon nahe verwandt ist. Thebaïn addirt als tertiäre Base noch Jodmethyl und aus diesem Additionsproduct läfst sich durch Acetanhydridspaltung *Acetylthebaol* und Dimethyloxäthylamin gewinnen. Beim Erhitzen mit Salzsäure verliert Thebaïn eine Methylgruppe und liefert *Thebenin*,

[1]) Chemikerzeit. 20, 806—807.

Digitized by Google

$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{17}H_{15}NO$, aus dessen Jodmethylproduct bei der Destillation mit Aetzkali das *Thebenin*, $\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{14}H_6\diamond\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, erhalten wird.

Joh. van de Moer. Zur Constitution des Pilocarpins[1]). — Pilocarpinchlorat in Chlorwasser gelöst und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, gab Cytisin, dagegen mit Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte Oxycytisin. Das Pilocarpin scheint ein Dihydroxycytisin zu sein.

Joh. van de Moer. Pilocarpin und Cytisin[2]). — Pilocarpin giebt mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenchlorid dieselbe Blaufärbung wie Cytisin, wodurch der genetische Zusammenhang zwischen beiden Körpern eine weitere Stütze erhält.

Peter Knudsen. Zur Constitution des Pilocarpins[3]). — Es wird ein zusammenfassendes Referat über dieses Thema gegeben und die von Hardy und Calmelo abgeleitete Constitutionsformel kritisirt.

E. Merck. Ueber Pilocarpidin[4]). — Durch die Zusammenfassung Knudsen's veranlafst, hat Verfasser das Studium des Pilocarpidins aufgenommen; die reine *Gold*verbindung, $C_{10}H_{14}N_2O_2 . HAuCl_4$, erwies sich im Gegensatz zu Harnack's Angaben in Wasser als schwer löslich und schmolz bei 125 bis 128°; das *Platin*doppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$, krystallisirt in Blättchen und schmilzt schon bei 100°, getrocknet und wasserfrei schmilzt es erst bei 186 bis 190°. Das freie *Pilocarpidin* ist ein alkalischer Syrup, dessen salzsaures Salz in wässriger Lösung (c = ca. 6) die spec. Drehung $[\alpha]_D = +72°$ aufweist. Die Spaltung mit wässriger Kalilauge liefert aus dem Pilocarpidinnitrat Dimethylamin; bei der Einwirkung von Jodmethyl entsteht eine Base, deren Platindoppelsalz bei 175 bis 178° schmilzt und die Zusammensetzung $(C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$ hat; das zum Vergleich dargestellte Chlorplatinat des *Pilocarpins*, $(C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, war wasserfrei, so dafs beide Basen nur isomer, nicht identisch sind.

M. Scholtz. Ueber Bebirin[5]). — Das von Maclagan im Jahre 1843 aus der Rinde von Nectandra Rodici isolirte und bisher nur im amorphen Zustande bekannte Alkaloïd *Bebirin* wurde beim Krystallisiren aus methylalkoholischer Lösung in glas-

[1]) Chem. Centr. 67, I, 170. — [2]) Daselbst, S. 497. — [3]) Daselbst 67. II, 708. — [4]) Merck's Ber. 1896, 11—17. — [5]) Ber. 29, 2054—2058.

Digitized by Google

glänzenden farblosen Prismen erhalten, dieselben hatten die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$ und schmolzen bei 214°. Das Alkaloïd ist eine tertiäre Base, die das *Jodmethylat*, $C_{18}H_{21}NO_3 . CH_3J$, vom Schmelzpunkt 268 bis 270° giebt, sie enthält ein Hydroxyl und liefert ein *Monoacetyl*derivat, $C_{18}H_{20}NO_3.COCH_3$, vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, sowie eine *Monobenzoyl*verbindung, $C_{18}H_{20}NO_3 . COC_6H_5$, Schmelzpunkt 139 bis 140°. Ferricyankalium in alkalischer Lösung oxydirt das Bebirin zu einem oberhalb 260° verkohlenden Körper, $C_{18}H_{19}NO_4$. Das Bebirin ist *links*drehend; in alkoholischer Lösung ist die spec. Drehung $[\alpha]_D = -298°$.

Shermann Davis. Ueber die Alkaloïde der Samen der blauen und weifsen Lupine[1]). Den im Samen von Lupinus angustifolius und Lupinus albus vorkommenden Alkaloïden — den *Lupaninen* — kommt die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ zu; das „flüssige" und das „zerfliefsliche" Lupanin von Lupinus albus sind identisch mit dem von Siebert aus Lupinus angustifolius dargestellten flüssigen Alkaloïd „Lupanin", jedoch sind sämmtliche Alkaloïde nicht als flüssige oder zerfliefsliche zu bezeichnen, da sie krystallinisch erhalten werden können: aus Petroleumäther gewinnt man sie in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 44°, deren wässrige Lösung rechtsdrehend ist — sie stellen das *Rechts-Lupanin* dar. Das von Soldaini aus Lupinus albus gewonnene feste Lupanin vom Schmelzpunkt 99° ist die zugehörige *racemische* Form $C_{15}H_{24}N_2O$, welche durch Ueberführung in das Rhodanid in seine Componenten, in die Links- und Rechtsform, gespalten werden kann; die aus den Rhodaniden isolirten d- und l-Lupanine schmelzen bei 44° und liefern rückwärts die bei 99° schmelzende inactive Form. Die Lupanine enthalten weder eine OH-, noch OCH_3-, noch CO-, noch COOH-Gruppe; das Lupaninhydrochlorid läfst sich in alkoholischer Lösung durch Brom unter Wasseraufnahme in zwei neue Basen spalten: $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$, demnach kommt dem Lupanin wahrscheinlich die folgende Formel zu:

$$\begin{matrix} C_8H_{15}N \\ | \\ O \\ | \\ C_7H_{11}N \end{matrix}$$

Ernst Schmidt. Ueber die Alkaloïde der Lupinensamen[2]). Die gelben Lupinen enthalten das krystallinische *Lupinin*, $C_{21}H_{40}N_2$, und das flüssige *Lupinidin*, $C_8H_{15}N$ (oder $C_{16}H_{30}N_2$), welche auch im Samen der schwarzen Lupine vorkommen; aus dem Samen der perennirenden Lupine konnte eine dem Rechts-Lupanin sehr ähnliche Base isolirt werden.

[1]) Chem. Centr. 67, I, 708—709. — [2]) Daselbst 67, II, 668—669.

Digitized by Google

E. Schmidt. Ueber die Corydalisalkaloïde [1]). Verfasser hatte früher auf die Aehnlichkeit von Canadin, Hydroberberin und Corydalin hinsichtlich ihrer Reaction mit Jod hingewiesen. Die durch H. Ziegenbein (siehe nachstehendes Referat) ausgeführte Untersuchung ergab, dafs hierbei allen drei Alkaloïden vier Atome Wasserstoff entzogen werden. $C_{20}H_{21}NO_4$ (Canadin, Hydroberberin) $+ 4J = 3HJ + C_{20}H_{17}NO_4 . HJ$ (Berberinhydrojodid); $C_{22}H_{27}NO_4$ (Corydalin) $+ 4J = 3HJ + C_{22}H_{23}NO_4 . HJ$ (Dehydrocorydalinhydrojodid). Berberin und Corydalin ergaben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Hemipinsäure; Berberin enthält zwei, Dehydrocorydalin und Corydalin vier Methoxylgruppen; Berberin enthält überdies noch ein Oxymethylen und wäre zu formuliren: $C_{17}H_9N(OCH_3)_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2$, Dehydrocorydalin, $C_{18}H_{11}N(OCH_3)_4$.

H. Ziegenbein. Ueber die Alkaloïde von Corydalis cava [2]). Aus 10 kg der Knollen von Corydalis cava wurden isolirt: 57 g Corydalin, 41 g Bulbocapnin, 6 g Corycavin, 4 g Corybulbin. *Corydalin* ergab die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ und schmilzt bei 134 bis 135°; die farblosen Krystalle sowie deren alkoholische Lösungen färben sich im Lichte gelb. Es wurden die Salze der Base (Cl-, Br-, J-hydrat) dargestellt; das *Nitrat*, $C_{22}H_{27}NO_4 . HNO_3$, schmilzt bei 198°, das *Gold*salz hat die Zusammensetzung $(C_{22}H_{27}NO_4 . HCl)_2 AuCl_3$ und schmilzt bei 207°. Das auf dem oben citirten Wege erhaltene *Dehydrocorydalinhydrojodid*, $(C_{22}H_{23}NO_4) + 2H_{20}$, läfst sich in das normal zusammengesetzte *Chlor*hydrat, in das *Gold*salz $C_{22}H_{23}NO_4 . HCl . AuCl_3$ vom Schmelzpunkt 219°, sowie in das *Platinat* überführen; das *freie* Dehydrocorydalin konnte nicht isolirt werden, dagegen dessen krystallinische Acetonverbindung, dessen *Bromhydrat*, $C_{22}H_{23}NO_4 . HBr + 4H_{20}$, vom Schmelzpunkte 126°, *Nitrat*, *Sulfat*; das *Chloroformdehydrocorydalin* schmilzt bei 162 bis 163°, die *Wasserstoffpolysulfid*verbindung bildet kleine braune Nadeln. Bei der Reduction mit Zink in saurer Lösung geht Dehydrocorydalin in eine mit Corydalin isomere Base $C_{22}H_{27}NO_4$ über. — *Bulbocapnin* hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_4$ und enthält drei Hydroxylgruppen, indem es das krystallinische Triacetylderivat, $C_{19}H_{16}NO_4(C_2H_3O)_3$, liefert.

Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_6$, Schmelzpunkt 216°, liefert ein krystallinisches Chlorhydrat und Platinat und liefs sich nicht analog dem Corydalin mit Jod zur Reaction bringen. *Corybulbin*, $C_{21}H_{25}NO_4$, schmilzt bei 238 bis 239°; das Chlorhydrat und -Platinat werden

[1]) Chem. Centr. 67, II, 792. — [2]) Daselbst, S. 792—794.

Digitized by Google

beschrieben. Mit Jod reagirte die Base, unter Bildung von $C_{21}H_{21}NO_4$. HJ, citronengelbe, lange Nadeln.

Zum Schlufs wird in einer Tabelle das Verhalten der einzelnen Basen gegen verschiedene Reagentien beschrieben.

H. V. Rosendahl, Lappaconitin, Septentrionalin und Cynoctonin [1]). Der Verfasser trennte aus der älteren Species Aconitum lycoctonum L. neben Aconitum lycoctonum Willdenow, Aconitum septentrionale Koelle ab. Letzterer Art sind drei Alkaloïde eigenthümlich. *Lappaconitin*, $C_{34}H_{18}N_2O_8$, Schmelzpunkt 205,1°, *rechtsdrehend*, bildet krystallinische Salze und giebt mit Brom das Tribromlappaconitin. *Cynoctonin*, $C_{36}N_{53}N_2O_{13}$, ist amorph, rechtsdrehend, bildet amorphe Salze und liefert mit Brom ein Tribromcynoctonin. *Septentrionalin*, $C_{31}H_{48}N_2O_4$, ist amorph, rechtsdrehend, Schmelzpunkt 128,9°, bildet amorphe Salze und mit Brom ein Tribromseptentrionalin. Auch die toxicologische Wirkung aller drei Alkaloïde wird genau angegeben.

Zd. H. Skraup. Ueber die Cincholoiponsäure [2]). Die nach einem vereinfachten Verfahren dargestellte Cincholoiponsäure gab bei der Einwirkung von erhitzter Schwefelsäure aufser Ammoniak und γ-Picolin noch zwei Säuren — Methylpiperidinmonocarbonsäuren — die structurverschieden sind, das Goldsalz der einen Säure, $C_7H_{13}NO_2 . HAuCl_4$, schmilzt bei 174°, das der anderen Säure bei 197 bis 198°. Die Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt die Cincholoiponsäure über in ihr *acetylirtes Anhydrid*, $C_8H_{10}NO_3 . C_2H_3O$, vom Schmelzpunkt 130 bis 131°, welches beim Stehen mit warmem Wasser in die *Acetylcincholoiponsäure*, $C_8H_{12}NO_4 . C_2H_3O$, vom Schmelzpunkte 168° übergeht. Phosphorpentachlorid giebt ein Gemenge $C_{27}H_{30}P_4Cl_{11}N_3$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus der Cincholoiponsäure eine neue Säure — *Loiponsäure* — $C_7H_{11}NO_4$, Schmelzpunkt 259 bis 260°, die auch aus den Mutterlaugen bei der Cincholoiponsäuredarstellung gewonnen werden kann. *Loiponsäurechlorhydrat*, $C_7H_{11}NO_4 . HCl$, schmilzt bei 216 bis 220°, das *Gold*salz, $C_7H_{11}NO_4 . HAuCl_4$, hat den Schmelzpunkt 201 bis 202°; *Acetylloiponsäureanhydrid*, $C_7H_8NO_3 . C_2H_3O$, schmilzt bei 161 bis 163°, die *acetylirte Loiponsäure*, $C_7H_{10}NO_4 . C_2H_3O$, bei 204°. Wie die Cincholoiponsäure, so bindet auch die Loiponsäure bei der Esterificirung zwei Alkyle, besitzt also zwei Carboxyle, wie es aus der Platinverbindung des Esters, $[C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2]_2 . H_2PtCl_6$, hervorgeht. — Bei der

[1]) Chem. Centr. 67, II, 1109—1110. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 365—394.

Digitized by Google

trockenen Destillation der Cincholoiponsäure mit Kalk entstehen complicirte Pyrrole. Der Aethylester der Cincholoiponsäure giebt mit Platinchlorid, entgegen den früheren Angaben, ein bei 181° schmelzendes Salz, $[C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2]_2 . H_2PtCl_6$; der *Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylester*, $C_8H_{10}(CH_3)NO_4(C_2H_5)_2CH_3J$, schmilzt bei 176° und besitzt im Wasser die specifische Drehung $[\alpha]_D = -43{,}2°$, liefert ein syrupöses Chlorhydrat, ein bei 210 bis 213° schmelzendes Platinat, das bei 80 bis 82° schmelzende Aurat und verwandelt sich beim Kochen mit wässriger Pottaschelösung in eine *isomere* Verbindung, $C_8H_{10}(CH_3)NO_4(C_2H_5)_2 . CH_3$, vom Schmelzpunkt 120° um, deren specifische Drehung in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -89°$ beträgt; es wird eine Umlagerung wie bei Fumar- und Maleïnsäure etc. vermuthet.

Wilhelm Koenigs. Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloïden durch Wasserstoff II [1]). — *Chinin*, $C_9H_5(OCH_3).N.C_{10}H_{15}(OH)N$, sowie *Cinchonidin*, $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$, wurden durch Phosphorpentachlorid in die Chloride $C_9H_5(OCH_3).NC_{10}H_{13}Cl.N$ und $C_9H_6N.C_{10}H_{15}ClN$ verwandelt und diese mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure reducirt: es entsteht *Desoxychinin*, $C_9H_6(OCH_3)N.C_{10}H_{16}N + 2^1/_2H_2O$, schmilzt bei 52°, und *Desoxycinchonidin*, $C_9H_6N.C_{10}H_{16}N$, Schmelzpunkt 61° — beide sind *links*drehend (in 10 proc. alkoholischer Lösung) ebenso wie die zugehörigen Chinaalkaloïde; dagegen sind *rechts*drehend die zugehörigen Chloride des Chinins, Conchinins, Cinchonins und Cinchonidins. Es werden Betrachtungen über die Isomerieverhältnisse dieser Alkaloïde angestellt.

W. Koenigs und August Husmann. Notiz über die Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin [2]). Von verschiedenen Forschern ist die Ansicht geäufsert worden, dafs Chinin mit Conchinin, Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer seien. Es ist nunmehr den Verfassern gelungen, die Umlagerung des Cinchonins in Cinchonidin zu verwirklichen, indem sie die erstere Base mit Kali und reinem Amylalkohol kochten; neben einem Theil unangegriffenen Cinchonins wurden 5 Proc. Cinchonidin — vom Schmelzpunkt 201° und mit derselben Linksdrehung, wie die natürliche Base — isolirt. Daneben entstehen noch neue, in Aether leicht lösliche Basen, deren Untersuchung fortgesetzt wird.

Fritz Konek von Norwall. Ueber Hydroderivate von Chinaalkaloïden [3]). Es wurden aus Cinchonin, Cinchonidin, Chinin und

---

[1]) Ber. 29, 372—374. — [2]) Daselbst, S. 2185—2186. — [3]) Daselbst, S. 801—805.

Digitized by Google

Chinidin durch Natrium in Amylalkohol die öligen Tetrahydroproducte gewonnen, welche durch nascente salpetrige Säure in Form schön krystallisirter Salze, „Tetrahydroalkaloïdnitrosonitrite" isolirt werden können. *Tetrahydrocinchonidinnitrosonitrit*, $C_{19}H_{22}N_2O.H_3.NO.HNO_2$, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 192 bis 193°, während das Tetrahydrocinchoninnitrosonitrit bei 199 bis 200° sich zersetzt; *Tetrahydrochininnitrosonitrit*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_3.NO.HNO_2$, schmilzt bei 188°; *Tetrahydrochinidinnitrosonitrit*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_3.NO.HNO_2$, tiefgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 178 bis 179°. Schliefslich wird der vergeblichen Versuche Erwähnung gethan, um vom Tetrahydrocinchoninnitrosonitrit mit Hülfe der O. Fischer'schen Umlagerung zu reinem „p-Nitrosocinchonin" zu gelangen.

J. G. Kramers. Sur le dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium [1]). Nitroprussidnatriumlösungen bringen in warmer Chininsalzlösung einen Niederschlag hervor, der krystallinisch wird, am ehesten der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4Fe_2(CN)_{10}(NO)_2H_4 + H_2O$ entspricht und bei 177 bis 185° schmilzt; die anderen mit dem Chinin gleichzeitig auftretenden Alkaloïde gaben mit Nitroprussidnatrium eine ölige, nicht krystallinische Fällung; unter Zugrundelegung dieses Verhaltens wird ein Verfahren zur Reinheitsbestimmung des Chinins ausgearbeitet.

P. Pichard. Quelques réactions colorées de la brucine; recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites [2]). Betrifft vergleichende Versuche über die Empfindlichkeit der Reagentien zum Nachweis der salpetrigen Säure; mit Brucin kann man in Gegenwart von Salzsäure noch einen Theil Nitrit in 640000 Theilen Wasser nachweisen; die Gegenwart von Schwefligsäure vermindert die Empfindlichkeit der Reaction.

Richard Willstätter. Ueber das Tropinon [3]). Das *Tropinon*, $C_8H_{13}NO$, wird aus Tropin, $C_8H_{15}NO$, durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure als eine bei 41 bis 42° schmelzende, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 224 bis 225° (corr.) siedende, krystallinische Substanz erhalten und stellt eine starke Base dar: *Chlorhydrat*, $C_8H_{13}NO.HCl$, Schmelzpunkt 188 bis 189°, *Pikrat*, $C_{14}H_{16}N_4O_8$, Schmelzpunkt 220° (unter Zersetzung), während Tropinpikrat bei 275° schmilzt; das *Tropinon-Platinat*, $(C_8H_{13}NO)_2.H_2PtCl_6$, schmilzt bei 191 bis 192° (unter Zersetzung), das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{13}NO.HAuCl_4$, hat den Schmelzpunkt 160 bis 170°. Mit Hydroxylamin giebt das Tropinon leicht *Tropinonoxim*,

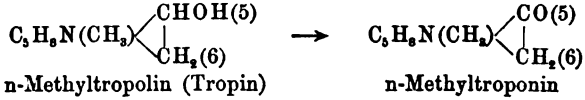
[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 138—147. — [2]) Compt. rend. **123**, 590—592. — [3]) Ber. **29**, 393—403.

Digitized by Google

$C_8H_{13}:NOH$, Schmelzpunkt 111 bis 112°, dessen *Chlorhydrat*, $C_8H_{14}N_2O.HCl$, schmilzt bei 242° (unter Zersetzung); *Tropinoximjodmethylat*, $C_8H_{14}N_2O.CH_3J$, schmilzt bei 236°; das *Golddoppelsalz des Tropinoximchlormethylats*, $C_8H_{13}N_2O.CH_3Cl.AuCl_3$, besitzt den Schmelzpunkt 182° (unter Zersetzung); *Tropinonjodmethylat*, $C_8H_{13}NO.CH_3J$, Schmelzpunkt 263 bis 265° (unter Zersetzung); das *Golddoppelsalz des Tropinonchlormethylats*, $C_8H_{12}NO.CH_3Cl.AuCl_3$, schmilzt bei 205 bis 206° (unter Zersetzung). Bei der Spaltung mit wässrigem Alkali liefert Tropinonjodmethylat Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd. Discussion der Resultate unter Zugrundelegung der Ladenburg'schen und Merling'schen Tropinformeln, wobei die letztere, als den Thatsachen mehr Rechnung tragend, bevorzugt wird.

A. Ladenburg. Zur Constitution des Tropins [1]). — Es werden die oben angedeuteten Anschauungen Willstätter's kritisirt und daraus der Schlufs gezogen, dafs die Versuchsergebnisse gerade neue Argumente zu Gunsten der Anschauung Ladenburg's über die Tropinsäure darbringen.

G. Ciamician und P. Silber. Ueber das n-Methyltroponin [2]). — Zunächst wurde nachgewiesen, dafs bei vorsichtiger Oxydation mit der Beckmann'schen Mischung das Methylgranatolin in Methylgranatonin (Pseudopelletierin) übergeführt werden kann: letzteres zeigt den Schmelzpunkt 46°, sein Golddoppelsalz schmilzt bei 162°, es ist also identisch mit dem natürlichen Methylgranatonin. Nunmehr wurde Methyltropolin (Tropin) in gleicher Weise oxydirt und das erwartete Keton, *n-Methyltroponin*, $C_8H_{13}NO$, vom Schmelzpunkte 42° erhalten, dessen *Goldsalz*, $C_8H_{13}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 163° (unter Zersetzung), *n-Methyltroponinoxim*, $C_8H_{14}NO$, schmilzt bei 115 bis 116°. Die Constitution der neuen Base wird folgendermafsen formulirt:



n-Methyltropolin (Tropin) n-Methyltroponin

Das n-Methyltroponinjodmethylat gab bei der Spaltung mit Natriumbicarbonat: Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin (cf. Willstätter: Tropinon).

Richard Willstätter. Ueber ψ-Tropin [3]). — Bei der Reduction des Tropinons in alkalischer oder schwach saurer Lösung entsteht in quantitativer Ausbeute *ψ-Tropin*, $C_8H_{15}NO$, Siedepunkt

[1]) Ber. 29, 421—422. — [2]) Daselbst, S. 490—493. — [3]) Daselbst, S. 936—947.

Digitized by Google

240 bis 241° (corr.), Schmelzpunkt 108°, optisch inactiv, welches sich identisch erwies mit dem von Liebermann untersuchten Spaltungsproduct des Benzoyl-ψ-Tropeïns: *ψ-Tropin-Chlorhydrat*, $C_8H_{15}NO.HCl$, schmilzt bei 280 bis 282° unter Aufschäumen, *ψ-Tropin-Golddoppelsalz*, $C_8H_{15}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 225°, das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, schmilzt bei 206 bis 207°, *Benzoyl-ψ-Tropeïn*, $C_{15}H_{19}NO_2$, Schmelzpunkt 49°. Das *Tropin* läfst sich in ψ-Tropin unter Anwendung von Natriumamylat in Amylalkohol umlagern, es stimmte mit dem obigen aus Tropinon erhaltenen Product völlig überein und ist ebenfalls optisch inactiv. ψ-Tropin lieferte bei der Oxydation *Tropinon* vom Schmelzpunkt 42° und Siedepunkt 224 bis 225° (corr.), dessen *Oxim* bei 111 bis 112° schmolz. — Die vollzogene Verwandlung von Tropin in Benzoyl-ψ-Tropeïn (Tropacocaïn) bedeutet die erste Ueberführung eines Solanaceenalkaloïdes in ein Alkaloïd der Coca. Tropin und ψ-Tropin sind nach den gegenseitigen Uebergängen als *geometrisch isomere* Körper zu betrachten. Es werden Formeln und theoretische Betrachtungen über diese Isomerie entwickelt.

Richard Willstätter. Zur Kenntnifs von Tropinon und Nortropinon[1]). — Da das Ecgonin sich vom Tropin in seiner empirischen Zusammensetzung nur durch das Plus einer Carboxylgruppe unterscheidet, demnach als die Carbonsäure des Tropins bezeichnet werden kann, so hat der Verfasser unternommen, ausgehend vom Tropinon, durch Blausäureanlagerung eine solche Carbonsäure synthetisch zu gewinnen. *Tropinoncyanhydrin*, $C_9H_{14}N_2O$, schmilzt bei 145° und läfst sich durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure in die zugehörige Carbonsäure, *„α-Ecgonin“*, einen ungemein hygroskopischen Körper, überführen. — Tropigenin, $C_7H_{13}NO$, wurde durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in das entsprechende Amidoketon *Nortropinon*, $C_7H_{11}NO$, übergeführt, es schmilzt bei 69 bis 70° und liefert das *Carbamat*, $(C_7H_{11}NO)_2CO_2$, Schmelzpunkt 110 bis 111° (unter CO_2-Entbindung); *Chlorhydrat*, $C_4H_{11}NO.HCl$, schmilzt bei 201° (unter Zersetzung); *Platinat*, $(C_7H_{11}NO)_2.H_2PtCl_6$; das *Golddoppelsalz*, $C_7H_{11}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 168° (unter Zersetzung), das *Pikrat*, $C_{13}H_{14}N_4O_8$, schmilzt bei 159 bis 160°. *Nitrosonortropinon*, $C_7H_{10}NO.NO$, schmilzt scharf bei 127°, *Nortropinonoxim*, $C_7H_{11}N.NOH$, schmilzt bei 181 bis 182°; n-Benzoyl-Nortropinonoxim, $C_7H_{11}N.(COC_6H_5).NOH$, hat den Schmelzpunkt 175°.

[1]) Ber. 29, 1575—1584.

Digitized by Google

Richard Willstätter. Ueber ψ-Tropigenin [1]). — Durch Reduction von Nortropinon, $C_7H_{11}NO$, mit Natrium und Alkohol entsteht nicht Tropigenin, sondern eine neue isomere Base: *ψ-Tropigenin*, $C_7H_{13}NO$, die ölig ist und mittelst Kohlensäure in das *Carbamat*, $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$, vom Schmelzpunkt 138 bis 140° übergeführt wird, durch Oxydation wandelt sie sich rückwärts um in das Nortropinon. Das *Golddoppelsalz* des ψ-Tropigenins, $C_7H_{13}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 211 bis 212° (unter Zersetzung), das *Platinat*, $(C_7H_{13}NO)_2.H_2PtCl_6$, schmilzt (unter Zersetzung) gegen 240°; am meisten unterscheidet sich vom Tropigenin das ψ-Tropigenin durch sein Benzoylderivat: *n-Benzoyl-ψ-Tropigenin*, $C_7H_{12}NO.COC_6H_5$, Schmelzpunkt 165 bis 166°. Es werden Betrachtungen über die Isomerie dieser beiden Basen Tropigenin und ψ-Tropigenin angestellt.

Richard Willstätter. Ueber eine Bildung von ψ-Tropigenin [2]). — Auch aus ψ-Tropin läfst sich durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung ψ-Tropigenin erhalten; zur Identificirung wurden dargestellt: das *Carbamat*, welches bei ca. 140° schmolz, das *Golddoppelsalz*, $C_7H_{13}NO.HAuCl_4$, vom Schmelzpunkt 212° (unter Zersetzung) und das *n-Benzoylderivat*, $C_{14}H_{17}NO_2$, vom Schmelzpunkt 166°.

Richard Willstätter. Ueber ein Isomeres des Cocaïns [3]). — Aus dem vorher kurz beschriebenen „α-Ecgonin" wurde durch Esterificirung und Benzoylirung mit Hülfe der bei der Cocaïnsynthese ausgearbeiteten Methoden α-Ecgoninmethylester, Benzoyl-α-Ecgonin und α-Cocaïn dargestellt. *Reines α-Ecgonin*, $C_9H_{15}NO_3$, ist nicht hygroskopisch und stellt schneeweifse Krystallblätter dar, die nach vorangegangener Bräunung bei 305° unter Zersetzung schmelzen; das *Platindoppelsalz* von α-Ecgonin, $(C_9H_{15}NO_3)_2.H_2PtCl_6$, schmilzt bei 223 bis 224° (unter Zersetzung), das *Golddoppelsalz*, $C_9H_{15}NO_3.HAuCl_4.H_2O$, besitzt den Schmelzpunkt 183 bis 184° (unter Zersetzung). *α-Ecgoninmethylester*, $C_{10}H_{17}NO_3$, stellt Bündel prächtiger farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 114° dar und giebt: das *Pikrat*, $C_{16}H_{20}N_4O_{10}$, vom Schmelzpunkt 189 bis 191°; das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{17}NO_3).H_2PtCl_6.2H_2O$, vom Schmelzpunkt 204° (unter Zersetzung); *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_{17}NO_3.HAuCl_4$, welches erst aus Oel sich ausscheidet, um bald in Krystallaggregate sich umzuwandeln, Schmelzpunkt 95 bis 96°. *α-Ecgoninmethylesterjodmethylat*, $C_{10}H_{17}NO_3.CH_3J$, Schmelzpunkt 201 bis

[1]) Ber. **29**, 1636—1639. — [2]) Daselbst, S. 2231. — [3]) Daselbst, S. 2216—2227.

Digitized by Google

202°, liefert beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien oder beim Abdampfen mit concentrirter Salzsäure das *Jodmethylat des α-Ecgonins* $C_8H_{15}NO_3 . CH_3J$, als glänzende, bei 225° (unter Zersetzung) schmelzende Blättchen. Das *Golddoppelsalz* des *α-Ecgoninmethylesterchlormethylats*, $C_{10}H_{17}NO_3 . CH_3Cl . AuCl_3$, schmilzt bei 120°, und das *Golddoppelsalz* des *α-Ecgoninchlormethylats*, $C_9H_{15}NO_3 . CH_3Cl . AuCl_3$, schmilzt bei 212° (unter Zersetzung). *Benzoyl-α-Ecgonin*, $C_{16}H_{19}NO_4 . {}^1/_2H_2O$, hat den Schmelzpunkt 209° (unter Zersetzung), *α-Cocaïn*, mittelst Benzoylirung des α-Ecgoninmethylesters erhalten, $C_{17}H_{21}NO_4$, stellt Prismen vom Schmelzpunkt 87 bis 88° dar, schmeckt bitter, zeigt aber nicht die betäubende Wirkung auf die Zungennerven, wie sie dem Cocaïn zukommt [1]). An Salzen wurden dargestellt: *Chlorhydrat des α-Cocaïns*, $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$, Schmelzpunkt 180° (unter Zersetzung); *Jodhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_4 . HJ + 1{}^1/_2H_2O$, Schmelzpunkt 192° (unter Zersetzung); *Pikrat*, $C_{23}H_{24}N_4O_{11}$, Schmelzpunkt 195°, *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{21}NO_4 . HAuCl_4$, Schmelzpunkt 222° (unter Zersetzung); *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{21}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, Schmelzpunkt 220° (unter Zersetzung), *α-Cocaïnjodmethylat*, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3J . H_2O$, Schmelzpunkt 202°. Der α-Ecgoninäthylester, sowie seine Benzoylverbindung, *α-Cocäthylin*, $C_{18}H_{23}NO_4$, bilden farblose Oele, dagegen sind das Gold- und Platindoppelsalz des letzteren Körpers krystallinisch.

Richard Willstätter. Ueber die Einwirkung von Brom auf Tropinon [2]). — Tropinon liefert in Chloroformlösung mit Brom das Tetrabromtropinon, $C_8H_9Br_4ON$, das in rechteckigen Tafeln krystallisirt und bei 164° schmilzt. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird es leicht und quantitativ oxydirt zu *Tribrompyridin*, $C_5H_2Br_3N$, Schmelzpunkt 167 bis 168° (unter Zersetzung). Hieran schliefst der Verfasser Betrachtungen über die Constitutionsformel des Tetrabromtropinons.

Giacomo Ciamician und P. Silber. Ueber die Alkaloïde der Granatwurzelrinde [3]). — Wegen der grofsen Verwandtschaft der Tropinbasen mit den Granataninbasen wird eine einheitliche Bezeichnungsweise in Vorschlag gebracht. — Als Nachtrag zu den früheren Mittheilungen wird über Oxydationsversuche des Granatanins berichtet. In alkalischer Kaliumpermanganatlösung geht *Granatanin*, $C_8H_{14}NH$, über in *Oxygranatanin*, $C_8H_{15}NO$, das bei ca. 146° schmilzt; sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{15}NO . HCl$, schmilzt bei

[1]) Ueber die medicinische Bedeutung des α-Cocaïns (Tropacocaïns) vergl. Merck, Bericht über das Jahr 1896, 159—162. — [2]) Ber. 29, 2228—2230. — [3]) Daselbst, S. 481—489.

Digitized by Google

225° (unter Zersetzung), das *Chlorplatinat*, $(C_8H_{15}NO)_2 . H_2PtCl_6$, zersetzt sich bei 230°, während das *Benzoylderivat*, $C_8H_{14}NO . COC_6H_5$, den Schmelzpunkt 69 bis 70° aufweist. Wird Granatal (Dihydrogranaton) in gleicher Weise oxydirt, so liefert es Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, vom Schmelzpunkt 153 bis 153,5°, die auch durch Krystallmessungen identificirt wurde; das *Tropilen* liefert bei der gleichen Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls normale Adipinsäure. Hiernach fassen die Verfasser das Granatal als *Tetrahydroacetophenon* auf; eine Stütze wird in dem Oxydationsproduct des Methylgranatolins, $C_8H_{13}(OH)NCH_3$, in der *Homotropinsäure* (Granatsäure), $C_9H_{15}NO_4$, gesehen: diese schmilzt bei ca. 240 bis 245° unter Aufschäumen, ihr *Chloraurat*, $C_9H_{15}NO_4 . HAuCl_4$, weist den Schmelzpunkt 190° (unter Zersetzung) auf. Zum Schlufs werden die Constitutionsformeln der Säure unter Zugrundelegung der Merling'schen Auffassung der Tropinsäure entwickelt.

G. Ciamician und P. Silber. Zur Kenntnifs der Tropinsäure [1]). — Zwecks Aufschlufs über die Constitution der oben beschriebenen und als Homologes der Tropinsäure aufgefafsten Granatsäure wurden Oxydationsversuche mit der Tropinsäure unternommen; hierbei wurde eine Base von piperidinartigem Geruch erhalten, deren *Chloroaurat*, $C_5H_{11}N . HAuCl_4$, den Schmelzpunkt 208 bis 210° besafs; es wird die Möglichkeit erwogen, dafs diese Base — da das Chloroaurat in der Krystallform nicht identisch ist mit dem Piperidingold — ein Methylpyrrolidin sein könnte.

G. Ciamician und P. Silber. Zur Kenntnifs der Tropinsäure [2]). — In Ergänzung der vorigen Arbeit wird berichtet, dafs die erhaltene Base sicher kein Methylpyrrolidin ist, da sich bei der krystallinischen Vergleichung des obigen Goldsalzes mit dem α-Methylpyrrolidinaurat eine Verschiedenheit ergab. Demnach bleiben die Grundlagen der Merling'schen Formel der Tropinbasen nach wie vor bestehen.

F. Garelli. Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Constitution der Tropanin- und Granatinbasen [3]). — An der Hand zahlreicher Versuche hat der Verfasser constatirt, dafs Substanzen ähnlicher Constitution Lösungen bilden können, die beim Erstarren normale Gefrierpunktserniedrigungen zeigen können: so erwiesen sich einkernige Stoffe in Benzol anormal, während zweikernige vom Typus des Naphtalins in Benzol normal, dagegen

[1]) Ber. 29, 1216—1218. — [2]) Daselbst, S. 2975—2976. — [3]) Daselbst, S. 2972—2975.

Digitized by Google

anormal in Naphtalinlösungen sind. Da nun das Tropanin, $C_7H_{13}N$, und Granatin, $C_9H_{15}N$, als zweikernige Verbindungen vom Naphtalintypus aufgefafst werden, so mufsten sie nach Obigem in Naphtalinlösungen Anomalien aufweisen; die Versuche bestätigten dieses und ergaben somit eine willkommene Bestätigung der Merling'schen Formeln dieser Basen.

III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.

Von **C. A. Bischoff.**

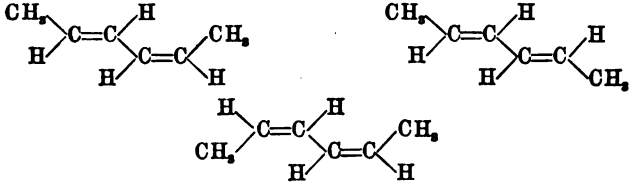
Allgemeines.

G. Griner[1]). Sur quelques cas d'isomérie dans la série en C^6. — Die Publication charakterisirt sich als eine Zusammenfassung der an anderen Orten mitgetheilten Experimentaluntersuchungen, deren Resultate alle im Einklang waren mit den Consequenzen der Le Bel-van't Hoff'schen Theorien. Die Ausdehnung der untersuchten Isomeriefälle wird durch folgende Typen illustrirt:

I. Diallyl: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$; stereomere Tetrabromüre und Dijodhydrate.

II. Allylpropylen: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$; stereomeres Kohlenwasserstoffgemisch, stereomere Tetrabromüre.

III. Bipropylen: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$; Gemische von drei (?) Isomeren:



aus dem Kohlenwasserstoffgemisch werden die isomeren Tetrabromüre erhalten.

IV. Dipropargyl: $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ und $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$.

---

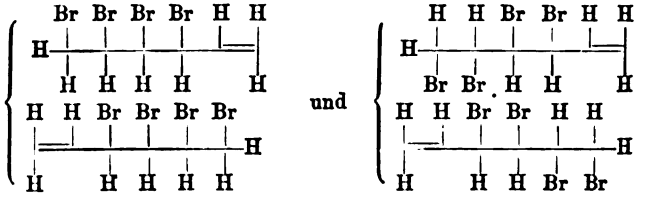
[1]) Conférences de chimie, Paris, G. Carré, 1896, 253—263.

Digitized by Google

V. Allylenylallylen: $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$.

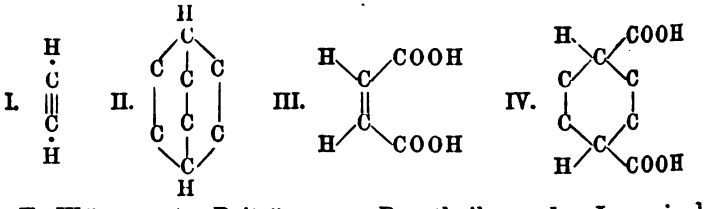
VI. Dimethylbiacetylen: $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$; aus diesem entstehen im Einklang mit der stereochemischen Hypothese durch Addition: 1. ein Tetrabromid, $CH_3-CBr=CBr-CBr=CBr-CH_3$; 2. ein nicht spaltbares Glycol, $CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$; 3. aus 2. drei Tetrabromüre, $CH_2Br-CHBr-CHOH-CHOH-CHBr-CH_2Br$; 4. Dibromür, inactiv, unzerlegbar, $CH_2=CH-CHBr-CHBr-CH=CH_2$; 5. zwei Tetrabromüre, $CH_2Br-CHBr-CHBr-CHBr-CH=CH_2$; 6. zwei Tetrole, $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$.

Die Isomerie der Fälle 5. und 6. ist aus den folgenden Typen ersichtlich:



Die racemisch vereinigten Isomeren sind durch die Klammern gekennzeichnet.

J. E. March und J. A. Gardner[1]) nehmen im Camphen einen Pentamethylen- und *zwei* Hexamethylenringe an. Danach bekommt das Camphen eine tridimensionale Formel, in welcher die Ringatome auf der Oberfläche einer Kugel gelegen gedacht werden. Um diese Formel von den cyklischen zu unterscheiden, sollen sie „sphärische" genannt werden. Sie leiten sich im vorliegenden Falle ebenso vom *dreifach* gebundenen Kohlenstoff ab (I. und II.), wie Baeyer bekanntlich die cyklischen Formen (IV.) vom Aethylentypus abgeleitet hat:



E. Wörner[2]), Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde, hat folgende Erfahrungen gemacht: 1. Substituirte aromatische Aldehyde liefern zwei stereoisomere Trithioaldehyde

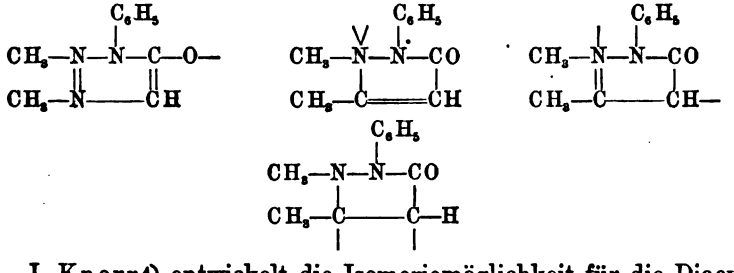
[1]) Chem. Soc. J. 69, 88. — [2]) Ber. 29, 159—160.

Digitized by Google

nur dann, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während negative Substituenten ein *Ausbleiben* der niedriger schmelzenden *α-Form* bewirken. Wird der saure Charakter des Phenolhydroxyls durch Methyliren oder Benzyliren aufgehoben, so entstehen *beide* Formen. Wird aber *benzoylirt*, so bildet sich die *β*-Form. 2. Die *β*-Reihe ist die cis-trans-Form. 3. Alle *α*-Isomeren lassen sich durch Jod in die *β*-Form umlagern. 4. Trithioaldehyde entstehen leichter bei den Phenol- und negativ substituirten aromatischen Aldehyden als bei denen, die positive Substituenten im Kerne haben.

L. Knorr [1]) discutirt die Möglichkeit, dafs bei den Jodalkyladditionsproducten des Antipyrins Stereoisomerie auftritt. Da aber das Jodäthylat des 1,3,5-Trimethylpyrazols identisch ist mit dem Jodmethylat des 1-Aethyl, 3,5-Dimethylpyrazols, so hält der Autor Stereoisomerie für ausgeschlossen.

K. Knorr [2]) äufsert sich ferner über die intramolekulare Atombewegung gelegentlich der Besprechung der Constitution des Antipyrins und hält alle chemischen Reactionen, auch die der Nichtleiter, durch das Vorhandensein freier Valenzen (oder Valenzkörper, A. 279, 202)' bedingt. Solche Dissociationen führen dann zu Dislocationen des Systems und zu einmalig oder periodisch sich wiederholenden Aenderungen der Valenzverhältnisse (Zustand der fliefsenden Doppelbindungen [3]). Die Beziehungen dieser Ansichten zum Begriff der Tautomerie und zum Specialfall des Antipyrins, in welchem das Stickstoffatom (2) bald drei-, bald fünfwerthig auftreten soll, lassen sich in Kürze nicht wiedergeben. Die Bewegungsphasen des Antipyrins werden durch folgende Symbole illustrirt:

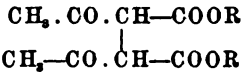


L. Knorr [4]) entwickelt die Isomeriemöglichkeit für die Diacylbernsteinsäureester. Es sind danach 13 Isomere zu erwarten:

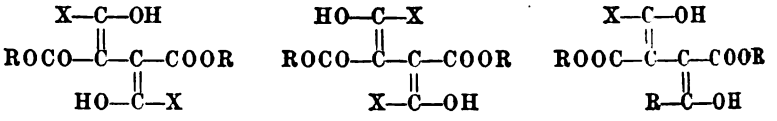
[1]) Ann. Chem. 293, 5. — [2]) Daselbst, S. 34—41. — [3]) Daselbst 279, 208. — [4]) Daselbst 293, 71.

Digitized by Google

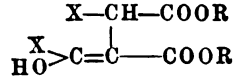
1 bis 4 entsprechend der Rechts-, Links-, Para- und Antiweinsäure (Ketoform)



5 bis 7 Enolformen:



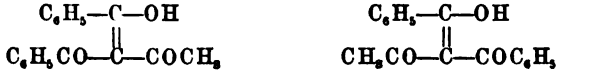
8 bis 13 aus dem gemischten Typus:



Bisher sind erhalten beim Dibenzoylbernsteinester *drei* Isomere: Eine Enolform (Configurationsunterschiede); zwei Ketoformen (inactiv): Para und Meso.

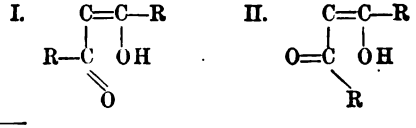
A. Michael[1]) äufsert sich dahin, dafs der jetzige Zustand der Configurationslehre bei ungesättigten Verbindungen ein derartiger sei, dafs die Aufstellung von Configurationen für die Zimmtsäurederivate nicht ernstlich genommen werden könne.

L. Claisen[2]) discutirt die Isomeriefrage für die Acetyldibenzoylmethane und findet, dafs Stereoisomerie im Sinne der Formeln:



ausgeschlossen ist, da diese nicht den bedeutenden Unterschied im chemischen Verhalten der beiden Körper erklären würde. Bei dieser Gelegenheit erörterte er auch eine mögliche Art von „räumlicher Verschiedenheit".

Den säureartigen Charakter der Hydroxylgruppe führt der Autor auf die *starke* Annäherung des OH an das CO zurück. Dann könnte neben der aciden Form (I.) noch eine neutrale (II.) existiren, in welcher der Carbonylsauerstoff dem Hydroxyl abgewandt ist:



[1]) J. pr. Chem. 54, 112. — [2]) Ann. Chem. 291, 35.

Digitized by Google

Das Nebeneinanderexistiren beider Formen lieſse sich damit erklären, daſs durch die Seitenketten die zum Uebergang der einen Configuration in die andere nothwendige Drehung auf irgend eine Weise verhindert bezw. erschwert wird. Diese Darlegung enthält, wie man sieht, denselben Grundgedanken, von dem aus C. A. Bischoff seine „dynamische Isomerie“ entwickelt hat.

A. Ladenburg[1]) bespricht die Thatsachen, welche höchst wahrscheinlich optische Isomerie bei *„asymmetrischem Stickstoff“* begründen, und definirt letzteren dahin, daſs zwei Valenzen desselben einer ringförmigen Verbindung angehören, während die dritte in anderer Weise gebunden ist, und zwar darf der Ring weder eine Symmetrie noch eine Pseudosymmetrie besitzen. Dadurch, daſs die dritte Stickstoffbindung dem Ringe gegenüber zwei, bei manchen Ringen vielleicht auch vier Gleichgewichtslagen anzunehmen vermag, wird der optische Schwerpunkt der Molekel verrückt, und es entstehen Stereoisomere.

W. v. Miller und J. Plöchl (Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen[2]) begründen die Raumisomerie der Typen

$$N \overset{a\ b}{\underset{c}{\swarrow}} \quad N \overset{a\ c}{\underset{b}{\swarrow}} \qquad \text{Beispiel} \begin{cases} a = -CH(CH_3)CH_2CHO \\ b = H \\ c = C_6H_3(CH_3)_2 \end{cases}$$

nach Besprechung der einschlägigen Literatur und sind der Ansicht, daſs eine derartig wechselnde Fixirung der Valenzen nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen, beim Zusammentreffen ganz bestimmter Eigenschaften der Gruppen a, b und c zu Stande kommen kann. Bei den aufgefundenen neuen Repräsentanten obiger Typen (substituirte Amidoaldehyde) scheinen die Stabilitätsbedingungen dadurch gegeben zu sein, daſs das Annäherungsbestreben des Aldehydsauerstoffs zum Wasserstoff der Imidgruppe in Concurrenz tritt mit dem zum Phenylrest, in welchen er zur Chinaldinbildung eingreifen möchte. — Möglicher Weise sind auch sogenannte Dimorphien (Acetanilid u. a.) auf obige Typen zurückzuführen.

A. Béhal[3]). Sur la stéréochimie de l'azote. — Die Besprechung der verschiedenartigen Vorstellungen vom drei- und fünfwerthigen Stickstoff im Raum führt den Verfasser zu dem Resultat, daſs er sowohl die Hypothese von V. Meyer (Ber. 23, 567), die von Behrend (daselbst, S. 454), von Bischoff (daselbst,

---

[1]) Ber. 29, 2719. — [2]) Daselbst, S. 1462—1472. — [3]) Conférénce du 2. Mai 1896. Paris, G. Carré et C. Naud, 1896. Vergl. Actualités chimiques 1896. Heft 2.

Digitized by Google

S. 1967) und die bekannte von Hantzsch und Werner *verwirft* und nur jene Principien gelten läfst, welche aus den Arbeiten von Le Bel und Fr. Kraft hervorgehen. Der Vorwurf einer ungleichmäfsigen Verwerthung der Thatsachen kann dem Verfasser nicht erspart werden. So leitet er (S. 9) von der Pyramidenformel des Chlorammoniums sechs Isomeriebilder für Dimethylaminchlorhydrat ab, während aus dieser Form, bei welcher ausdrücklich (Bischoff, Ber. 23, 1970) die Spitze für das *Chlor* reservirt gilt, nur *zwei* möglich sind. Für das von Béhal bevorzugte Doppeltetraëder ergeben sich im Falle des Trimethylisobutylammoniums *drei* Modificationen, bekannt sind nur *zwei*.

Obwohl also der Thatsachenbestand, wie der Autor selbst zugiebt, mit keiner der Constructionen übereinstimmt (für Dimethyläthylisobutylammonium leiten sich aus dem Doppeltetraëder sieben Configurationen ab), bevorzugt Béhal das Doppeltetraëder. — Le Bel selbst hat sich über die Zulässigkeit der Pyramidenformel bisher nur brieflich geäufsert, und zwar in folgendem Sinne: „Die Formel für NH_4Cl [1]) ist ganz richtig! Ich kann mir auch nicht anders denken, als dafs das Chlor die Wasserstoffatome um sich gruppiren mufs. Natürlich, wenn man statt Wasserstoff ein Butyl substituirt, wird sich die Form der Molekel etwas verändern."

L. Simon [2]) discutirt ausführlich die Ansichten von V. Meyer und Auwers, Werner und Hantzsch und von Miller über die Stereoisomerie der Typen:

I. $R-C(=N-OH)-R'$ II. $R-C(=N-NHX)-R'$ III. $R-C(=N-R'')-R$

und findet bei seinen Studien über die Amide ($R = CH_3$, C_6H_5; $R' = COOH$, $COOC_2H_5$, $R'' = C_6H_5$, $C_6H_4CH_3$, $C_{10}H_7$, $COOC_5H_{11}$, $COOC_7H_7$, $COOC_3H_5$) keine Andeutung, dafs Isomerie beim Typus III. stattfindet. Der Typus IV. ist ähnlich dem Anilinderivat V. gebaut.

IV. $CH_2-CH(-N(H)-R)-CH_2-C(=N-R)-CO_2H$ V. $CH_2-CH(-N(H)-C_6H_5)-CH_2-C(=N-C_6H_5)-CH$

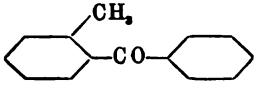
Letzteren haben W. v. Miller und Plöchl (Ber. 27, 1281) in zwei Modificationen erhalten, für IV. konnte Simon keine Isomerie constatiren.

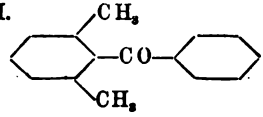
---

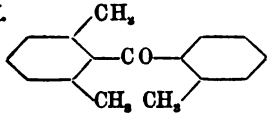
[1]) Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 109. — [2]) Ann. chim. phys. 8, 433—536.

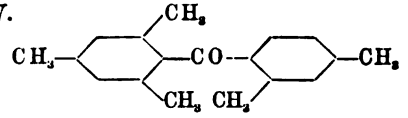
Digitized by Google

A. Werner[1]). La stéréochimie de l'azote. — Die Publication ist im Wesentlichen ein zusammenfassendes Referat über die stereochemischen Isomerieverhältnisse der Oxime. Berücksichtigt und hervorgehoben sind dabei die Einflüsse der Constitution und Configuration auf das Verhalten vergleichbarer Verbindungen. Deutlich tritt dies z. B. Seite 76 bei den folgenden Verbindungen zu Tage:

I. 

II. 

III. 

IV. 

I. und II. geben mit Hydroxylamin die syn- und antiisomeren Oxime; III. reagirt mit Hydroxylamin unter Umlagerung zu *Amiden;* IV. reagirt selbst bei 120° im Rohr überhaupt nicht mit Hydroxylamin.

Für die Verbindungen des Stickstoffs mit fünf einwerthigen Atomen oder Radicalen erklärt der Autor das Doppeltetraëder (Willgerodt) zwar als die *einfachste* Hypothese, hält sie aber nicht für bewiesen. Ueber die räumliche Lage des Chlorwasserstoffs in den isomeren Oxim*salzen* glaubt sich Werner noch nicht äufsern zu dürfen.

A. Werner[2]), Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure, vertheidigt seine Auffassung[3]) gegenüber den Einwendungen Lossen's und erörtert die Anwendung der Auffassung von der *katalytischen* Wirkung des umlagernden Agens auf die Veränderungen der Oxime.

A. Claus und H. Häfelin. Ueber Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl. Ein Beitrag zur Frage nach der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs[4]). — Die Autoren stellten Ketoxime des Typus:

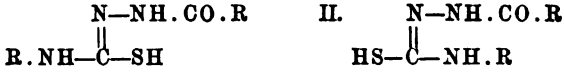
X	Y
$C_{17}H_{35}$	C_6H_5
$C_{17}H_{35}$	$C_6H_4 . CH_3$
$C_{17}H_{35}$	$(CH_3)_2C_6H_3$ m-
$C_{17}H_{35}$	$(CH_3)_2C_6H_3$ p-
$C_{15}H_{31}$	$C_6H_4 . CH_3$
$C_{13}H_{31}$	$C_6H_5(CH_3)_2$

[1]) Conférences de chimie. Paris, G. Carré, 4ème fasc., 1896, p. 60—83. — [2]) III. Ber. 29, 1146—1153. IV. Ber. 29, 1153—1161. — [3]) Ann. Chem. 281, 169. — [4]) J. pr. Chem. 54, 391—405.

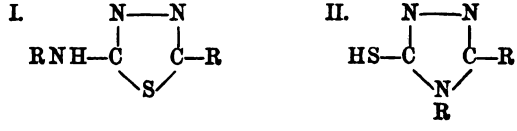
Digitized by Google

dar, um zu beweisen, dafs auch die grofsen aliphatischen Reste die nach Werner-Hantzsch zu erwartende Isomerie nicht fafsbar machten, und schliefsen aus ihren Versuchen, dafs es „mit der van't Hoff'schen (!) Stereochemie des Stickstoffs unweigerlich zu Ende ist", sofern alkylaromatische Ketoxime ganz allgemein nur in einziger Form existiren.

M. Freund[1]) weist darauf hin, dafs die Existenz stereoisomerer Thiosemicarbazide



dadurch wahrscheinlich gemacht werde, dafs sich durch Wasserabspaltung zwei Reihen isomerer Körper gewinnen lassen:



W. Vaubel[2]). Ueber die Configuration der Chinonimidfarbstoffe. — Ohne Wiedergabe der Modellbilder (solche sind für das Phenosafranin, Indulin, Hydroxylamin, Rosindulin gezeichnet) kann die Combination der Benzolformel und der Stickstoffform des Autors zu den complicirten Ringsystemen nicht verständlich besprochen werden. Es genüge daher anzuführen, dafs nach Vaubel's Ansicht die *Configuration* der Safranine und Induline a) das Auftreten tautomerer Formen erklärt; b) den Unterschied zeigt zwischen Safranin und Indulin, der hauptsächlich in der verschiedenen *Stellung* der Mesophenylgruppe zu den Stickstoff-*valenzen* besteht; c) erklärt, warum für das Safraninon und ähnliche Verbindungen nicht zwei Formen möglich sind.

E. Bamberger[3]). Experimentalbeiträge zur Chemie der Diazoverbindungen. — Der Autor findet die Isomerie der *Diazometallsalze* nicht genügend begründet, denn das sogenannte „Diazobenzolkalium" von Griefs ist „Isodiazobenzolkalium", während das sogenannte „normale Diazobenzolkalium" von Schraube und Schmidt ein Gemisch von diesem mit dem isomeren Salz ist. Die Schlüsse, welche Hantzsch aus dem Verhalten der beiden Natriumdiazosulfate zog, sind nach Bamberger unberechtigte Verallgemeinerungen, da die *normalen* Diazometall-

[1]) Ber. 29, 2483. — [2]) J. pr. Chem. 54, 292—304. — [3]) Ber. 29, 446—473.

Digitized by Google

salze den *isomeren* „in jeder Hinsicht unähnlich sind“, wie die experimentellen Beobachtungen, deren Details hier nicht wiedergegeben werden können, zeigen. Nur so viel sei erwähnt, daſs hierbei die Diazoniumoxyde $\begin{array}{c} R-\underset{\underset{N}{\cdots}}{N}-O-\underset{\underset{N}{\cdots}}{N}-OR \end{array}$ eine wichtige Rolle spielen.

E. Bamberger[1]). Zur Kenntniſs normaler Diazometallsalze. — Der Autor hat eine Reihe von Versuchen, welche A. Hantzsch zur Stütze seiner Auffassung (I., II.), die Diazometallsalze seien

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} R-N \\ \| \\ KO-N \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} R-N \\ \| \\ N-OK \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} R-N\equiv N \\ | \\ OK \end{array} \qquad \text{IV.}\ R-N=N-OK$$

Normales Salz — Isosalz — Normal — Iso

stereoisomer, anführte (Ber. 28, 1734, 3002), einer experimentellen Revision unterzogen, welche ihm ergab, daſs seine Auffassungen (III., IV.) aufrecht zu erhalten wären.

E. Bamberger[2]). Ueber die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde. — Dieselben entstehen aus den Isodiazometallsalzen, während die normalen Diazometallsalze gelbe Diazoanhydride liefern. Sie wurden nunmehr in einigen Repräsentanten und Derivaten analysirt.

E. Bamberger[3]) (Schluſserklärung) schlieſst seine Controverse mit A. Hantzsch mit der Erklärung, daſs man über die Formelbeziehungen der „isomeren“ Diazometallsalze gar nichts Bestimmtes weiſs, und daſs ihm von allen möglichen Erklärungsversuchen der stereochemische am aussichtslosesten erscheint.

C. W. Blomstrand[4]). Ueber die Constitution der aromatischen Diazokörper und ihrer Isomeren. — Der Autor charakterisirt zunächst sehr präcise die vier verschiedenen Ansichten über den Bau der Diazogruppe:

$$\text{I.}\ R-N=N-X \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} R-N-X \\ ||| \\ N \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} R-N-X \\ ||| \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-N \\ \| \\ N-X_1 \end{array}$$

Letztere, die Uebergangsform zwischen I. und II., ist immer die von Blomstrand befolgte gewesen, indem X salzbildendes, X_1 andere Radicale bedeutet. IV. (Bamberger) $RN\equiv NX$.

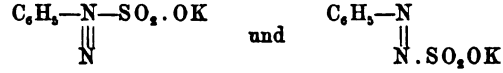
Von den neuerdings entdeckten Isomeren glaubt Blomstrand, daſs für die Diazobenzolkaliumverbindungen die Formeln:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N\equiv N \\ | \\ OK \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-N=N \\ | \\ OK \end{array}$$

[1]) Ber. 29, 564—577. — [2]) Daselbst, S. 1383—1388. — [3]) Daselbst, S. 1388—1390. — [4]) J. pr. Chem. 53, 169—197.

Digitized by Google

möglicher Weise neben der Formel $C_6H_5NK.NO$ in Betracht kommen. Das labile und stabile diazosulfosaure Kalium kann auf die Typen



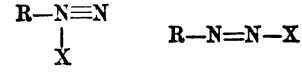
zurückgeführt werden. Der Autor findet, dafs es nicht leicht sei zu verstehen, wie nach den Stereoformeln die Lage des Sulfotheils links oder rechts:

so wesentlich verschiedene Eigenschaften veranlassen könne, wie sie diese Salze zeigen, und wie sie seine Formeln erklären. Die Cyanidformeln (S. 188) läfst er unentschieden. In Bezug auf den von Hantzsch stets betonten Vergleich zwischen Diazo- und Oximgruppen meint Blomstrand, dafs die Processe der Salzbildung verlangten, dafs nicht

sondern

vergleichbar wären (daselbst, S. 184).

C. W. Blomstrand[1]). „Zur Diazofrage." — Hauptaufgabe der neuen Darlegung war dem Autor, den Nachweis zu liefern, dafs aus dem Kampfe Bamberger-Hantzsch der erstere als Sieger hervorgegangen sei, dafs die Stereotheorie der Diazokörper nicht haltbar sei, und dafs die „labilen Formen" ebenso wie die Salze auf *Structur*isomerie im Sinne der Typen



zurückzuführen sind.

D. Gerilowski und A. Hantzsch[2]), „Weiteres über die stereoisomeren Salze der Diazosulfanilsäure", charakterisiren die saure Natur des Syn- und Antidiazocomplexes durch Bestimmungen der isomeren Natriumsalze der Diazosulfanilsäure.

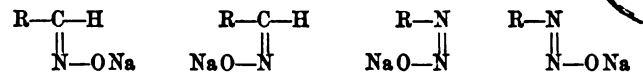
Die folgenden Typen (Oxim und Diazo) sind geordnet nach der Zunahme der Stärke der sauren Natur:

---

[1]) J. pr. Chem. **54**, 305—339. — [2]) Ber. **29**, 733—755.

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA



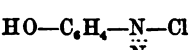
Die Abhandlung enthält auch eine Correctur früherer Angaben [1]) über das Verhalten der Diazosulfosäure zu Basen und zu Säuren.

A. Hantzsch [2]) charakterisirt die chemische Natur, die Stärke, das statische und dynamische Verhalten des Diazoniums:

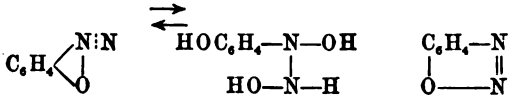
und vergleicht dasselbe mit Ammonium oder Kalium. Diazonium kann nicht in den sogenannten normalen Diazotaten gemäfs der Formel II. enthalten sein. Diazonium ist bei Abwesenheit von Säureionen höchst unbeständig (analog NH_4) und verwandelt sich durch Hydroxylionen (Alkali-) in Syndiazo.

A. Hantzsch und D. Gerilowski [3]). Zur Kenntnifs normaler Diazometallsalze. Die Autoren vertheidigen die Richtigkeit ihrer Versuche [4]) gegen die von E. Bamberger [5]) erhobenen Einwände und geben die Details an, in denen sie die Behauptung bestätigen: Diazosulfanilsäure liefert unter denselben Bedingungen, unter denen die Synsalzlösung reichliche Mengen von Stickstoff entbindet, keine Spur von Stickstoff. Was die Ionenzahl der diazosulfosauren Salze betrifft, so sind, wie aufklärende Mittheilungen der Autoren [6]), sowie von E. Bamberger [7]) ergeben, die ursprünglichen Angaben von Hantzsch richtig.

A. Hantzsch und W. B. Davidson [8]). Ueber Diazophenole. Die Diazophenolsalze werden als echte Oxydiazoniumsalze aufgefafst:



Die freien Diazophenole sind *Syn*diazokörper, womit die innere Anhydridbildung übereinstimmt, aber sie können auch als Diazoniumanhydride aufgefafst werden. Es besteht also ein leichtes Hinübergleiten im Sinne der Schemata:



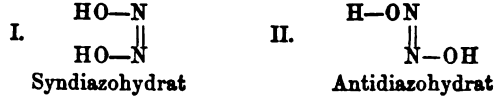
[1]) Ber. 28, 2041. — [2]) Daselbst 29, 1067—1074. — [3]) Daselbst, S. 1059—1066. — [4]) Daselbst 28, 2002—2012. — [5]) Daselbst 29, 564—577. — [6]) Daselbst, S. 1057. — [7]) Daselbst, S. 1052 (vergl. S. 608). — [8]) Daselbst, S. 1523—1536.

Digitized by Google

Die Diazophenolsulfonate und -cyanide sind *Anti*verbindungen:

Die Hydroxylgruppe wirkt also der Bildung *offener* Syndiazokörper stark entgegen. Obige Sätze gelten nur für o- und p-Diazoverbindungen. Metaderivate sind zu zersetzlich.

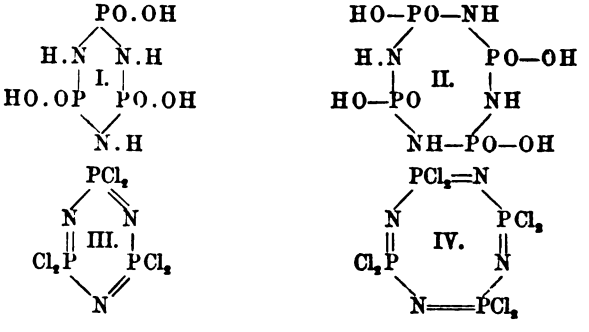
A. Hantzsch[1]) äufsert sich über die Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$ dahin, dafs Nitramid (I.) und untersalpetrige Säure (II.) structuridentisch und stereoisomer im Sinne der Configurationsformeln



seien, und knüpft daran die Bemerkung, dafs die Structurisomerie nur eine specielle, für die Kohlenstoffatome typische Art von Isomerie sei, dafs dagegen die Stereoisomerie die für die Verbindungen der übrigen Elemente normale und deshalb allgemeinere Art der Isomerie darstelle. „Deutliche und constante Verschiedenheit bei anorganischen Molekeln wird also wahrscheinlich auf verschiedene räumliche Lagerung structurell identischer Gruppirungen zurückzuführen sein."

G. Oddo und G. Ampola[2]). Ueber die Beständigkeit einiger Diazoniumverbindungen. — Für die Salze wird die Formel Ph—N≡N—R begründet.

H. N. Stokes[3]) vergleicht das Verhalten der Tri- (I.) und Tetrametaphosphiminsäure (II.), sowie ihrer Chlorderivate (III. und IV.)



[1]) Ann. Chem. 292, 340—358. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 541. — [3]) Americ. chem. J. 18, 780—789.

Digitized by Google

und meint, dafs der Grund für die gröfsere Beständigkeit der Säure II. und des Nitriles III. auf „räumliche Betrachtungen" zurückzuführen ist. Die Ringschemata zeigen, dafs die *Nitril*form im sechsgliedrigen Ring beständiger sein kann als im achtgliedrigen, während für die Hydroxylform das Umgekehrte gilt.

F. Reizenstein[1]) wirft gelegentlich seiner Studien „über einige Metallsalze mit organischen Basen" (Pyridin, Chinolin) verschiedene Fragen auf in Betreff der Werner'schen Coordinationszahlen (s. 1895), die im Auszug nicht wiedergegeben werden können. Einwände gegen „Werner's Stereochemie" sind auch in der VII. Abhandlung von S. M. Jörgensen[2]): „Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen" enthalten; ferner in der VII. Abhandlung desselben Autors[3]), der aufserdem u. a. folgende Schlüsse aus den neuen Versuchen zieht:

1. Die von Werner angegebenen Unterschiede reichen nicht hin, um die Existenz eines zweiten Triamminnitrits (s. 1895) zu beweisen.

2. Die Verbindung $X_3Co(NH_3)_3$, in der nicht alle $3X = NO_2$ sind, steht im Widerspruch mit Werner's Satz[4]): dafs in solchen Verbindungen überhaupt kein negativer Complex mehr das Verhalten eines Ions zeigt.

Specielle Fälle.

1. **Bestandtheile: C, H.** $C_{14}H_{12}$, *Stilben.* Schmelzpunkt 124°. Aus dem Dibromid durch benzolsulfinsaures Natrium- oder Natriumphenylmercaptid. R. Otto[5]). — Magnetische Rotation: W. H. Perkin[6]).

2. **Bestandtheile: C, H, Cl.** $C_{12}H_{10}Cl_2$, *Tolandichloride.* Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[7]). — C_2Cl_6, *Perchloräthan.* Die rhombische Modification geht zwischen 45,1 bis 46,6° in die trikline, diese bei 43,1° wieder in erstere und bei 71,1° in die reguläre über, ebenso umgekehrt. W. Schwarz[8]).

3. **Bestandtheile: C, H, Br.** C_4H_7Br, *Monobrompseudobutylene.* Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[9]). — $C_{14}H_{12}Br_2$, *Stilbenbromid.* Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium, von

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 254—263. — [2]) Daselbst, S. 416—453. — [3]) Daselbst 13, 172—190. — [4]) Daselbst 8, 176. — [5]) J. pr. Chem. 53, 3. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 1151, 1246; Zeitschr. physik. Chem. 21, 651. — [7]) Ber. 29, 2904. — [8]) Zeitschr. Kryst. 25, 614 (Ref.). — [9]) Ber. 29, 2904.

Digitized by Google

Natriumphenylmercaptid. R. Otto [1]). — $C_{14}H_{10}Br_2$, *Tolandibromid.* Einwirkung derselben Agentien [2]). — CBr_4, *Tetrabromkohlenstoff.* Die Umwandlung in die reguläre Modification und umgekehrt erfolgt präcise bei 46,1°. W. Schwarz [3]). — $C_6H_{10}Br_4$, *Tetrabromhexan.* — $CH_3.CH_2.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$. Zwei stereoisomere Modificationen; a) rechtwinklige Prismen, Schmelzpunkt 91 bis 92°; b) bei — 20° flüssig. Letzteres in gröfserer Menge entstanden als ersteres bei der Einwirkung von Brom auf Hexadien 1, 3. H. Fornier [4]). — $C_6H_6Br_6$, *Benzolhexabromide.* W. R. Orndorff und V. A. Howells [5]) trennten die zwei nach der Analogie der Hexachloride zu erwartenden Isomeren: α) = trans, Schmelzpunkt 212 bis 215°, monokline Krystalle; Winkelmessungen; β) = cis, Schmelzpunkt 253°, reguläre Krystalle, Angabe der Flächen. Die Krystalle zeigen im Gegensatz zu denen des entsprechenden hexagonalen Hexa*chlorids* keine Spur von Doppelbrechung. Diese Modification ist schwerer löslich und geht quantitativ in Tribrombenzol über, wenn sie mit alkoholischem Kali erhitzt wird.

4. **Bestandtheile: C, H, O.** C_4H_6O, *Crotonaldehyd* wurde von Er. Charon [6]) durch Oxydation mit Silberoxyd bei niedriger Temperatur in die niedrig schmelzende Crotonsäure verwandelt. Der Aldehyd ist daher einheitlich und besitzt die cis-Configuration $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.C.CHO \end{matrix}$. — $C_4H_6O_2$, *Crotonsäuren.* W. Autenrieth [6]) schliefst aus seinen Versuchen über *Derivate* der beiden Crotonsäuren, dafs dieselben nicht structurisomer sein können. Molekulares Lösungsvolumen von Crotonsäure, Isocrotonsäure, crotonsaurem und isocrotonsaurem Natrium. J. Traube [8]). — $C_9H_{16}O_2$, *Hexahydroxylylsäuren.* Versuche, die Isomeren dieser Constitution darzustellen und ihre α-Bromderivate in Campholsäure überzuführen, sind von W. A. Noyes [9]) begonnen.

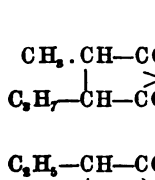
— $C_6H_6O_2$, *Brenzcatechin.* Krystallographisches über die stabile rhomboëdrische und die labile monokline Modification. F. Garelli [10]). — $C_9H_8O_2$, *Zimmt-* und *Allozimmtsäure.* Refraction und Dispersion. J. W. Brühl [11]). — Allozimmtsäure: Vervoll-

---

[1]) J. pr. Chem. **53**, 3. — [2]) Daselbst, S. 8—19. — [3]) Zeitschr. Kryst. **25**, 614 (Ref.). — [4]) Bull. soc. chim. **15**, 403. — [5]) Amer. chem. J. **18**, 312—319. — [6]) Compt. rend. **122**, 533. — [7]) Ber. **29**, 1645. — [8]) Ann. Chem. **290**, 67, 68. — [9]) Americ. chem. J. **18**, 691. — [10]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 75—76. — [11]) Ber. **29**, 2905.

Digitized by Google

ständigung der krystallographischen Angaben. A. Fock [1]). — Molekulares Lösungsvolumen. J. Traube [2]). — Zimmtsaures und allozimmtsaures Natrium: molekulares Lösungsvolumen [2]). — $C_{10}H_{10}O_2$, *Zimmt-* und *Allozimmtsäuremethylester.* Refraction und Dispersion. J. W. Brühl [3]). — $C_{11}H_{12}O_2$, *Zimmtsäureäthylester.* Magnetische Drehung, W. H. Perkin [4]); Refraction und Dispersion (auch vom Allo-Ester). J. W. Brühl [5]). — $C_{22}H_{34}O_2$, *Aethansäurecampherpinacolinester.* α) Schmelzpunkt 74°; β) Schmelzpunkt 109°; E. Beckman [6]) läfst es unentschieden, ob Stereo- oder Structurisomerie vorliegt. — $C_{11}H_{10}O_2$, *Cinnamylidenessigsäure.* — $C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$. Refraction und Dispersion (auch von der Alloform), J. W. Brühl [7]). — $C_5H_6O_3$, *Brenzweinsäureanhydrid.* Magnetische Drehung, W. H. Perkin [8]). — $C_6H_8O_3$, sym. *Dimethylbernsteinsäureanhydride.* Trans (Para), Schmelzpunkt 43°; Cis (Anti), Schmelzpunkt 88°. Verhalten der Anhydride und Säuren zu Essigsäureanhydrid in der Hitze. Trans geht unter verschiedenen Umständen in Cis über. W. A. Bone und W. H. Perkin jun. [9]). — $C_7H_{10}O_3$, *Trimethylbernsteinsäureanhydrid.* Schmelzpunkt annähernd bei 31°; Siedepunkt 101° bei 10 bis 11 mm und 120° Badtemperatur. Aus Malonester und aus Camphoronsäure erhalten und als identisch erkannt. J. Bredt, E. Arntz und A. Helle [10]). — $C_8H_{12}O_3$, *Methylisopropylbernsteinsäureanhydride.* Trans: Schmelzpunkt 46°; Siedepunkt 140 bis 145° (20 mm). Cis: Oel; Siedepunkt 138 bis 140° (25 mm). W. H. Bentley, W. H. Perkin jun., J. F. Thorpe [11]). Vergl. die Säuren $C_8H_{14}O_4$. —

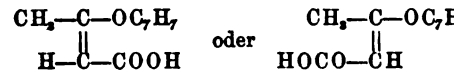


$C_9H_{14}O_3$, sym. $\alpha\alpha_1$-*Diäthylglutarsäureanhydrid.* Oel; Siedepunkt 282 bis 284°, dessen Einheitlichkeit zweifelhaft blieb. K. Auwers [12]). — $C_4H_2O_3$, *Maleïnsäureanhydrid.* Krystallographischer Vergleich mit Bernsteinsäureanhydrid. F. Garelli [13]). — *Maleïnsäureanhydrid* giebt mit Methylamin Methylmaleïnaminsäure, vom Schmelzpunkt 149°, mit Aethylamin Aethylmaleïnaminsäure, vom Schmelzpunkt 126°, mit Benzylamin Benzylmaleïnaminsäure, vom Schmelzpunkt 138°. A. Piutti und E. Giustiniani [14]). — $C_5H_4O_3$, *Citraconsäureanhydrid.* Magnetische

[1]) Zeitschr. Kryst. 25, 34. — [2]) Ann. Chem. 290, 68. — [3]) Ber. 29, 2905. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 570. — [5]) Ber. 29, 2905. — [6]) Ann. Chem. 292, 29. — [7]) Daselbst, S. 2905. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 1237; Zeitschr. phys. Chem. 21, 569. — [9]) Chem. Soc. J. 69, 265. — [10]) Ann. Chem. 292, 116. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 280. — [12]) Ann. Chem. 292, 208. — [13]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 77. — [14]) Daselbst, S. 431.

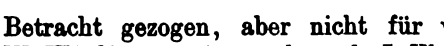
Digitized by Google

Drehung. W. H. Perkin[1]). — $C_7H_6O_3$, *Furfuracrylsäure:* $C_4H_3O.CH:CH.COOH$. Molekulares Lösungsvolumen der Säure, ihrer Alloform und der Natriumsalze. J. Traube[2]). — $C_{10}H_{12}O_3$, *o-Methoxyphenylacrylsäuremethylester:* $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COOCH_3$. Magnetische Rotation der α- und β-Form. W. H. Perkin[3]). — $C_{11}H_{12}O_3$, *β-Benzoxycrotonsäure.* Beide β-Chlorcrotonsäuren geben mit Natriumbenzylat dasselbe

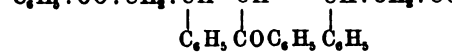


Benzylproduct, Schmelzpunkt 121,5 bis 122°, dessen Raumformel noch unentschieden ist. W. Autenrieth[4]). — $C_{11}H_{12}O_3$, *Formylphenylessigsäureäthylester.* Discussion der Isomerie, bei welcher auch die geometrische Isomerie in

Betracht gezogen, aber nicht für wahrscheinlich erklärt wird. W. Wislicenus[5]), vergl. auch J. W. Brühl[6]). — $C_{16}H_{10}O_3$, *Diphenylmaleïnsäureanhydrid* (Schmelzpunkt 156°) wurde von F. R. Japp und G. D. Lander[7]) bei der Oxydation des Diphenylcyklopentenons (I.) erhalten, welches bei der partiellen Reduction des Anhydroacetonbenzils (II.) entsteht:



$C_{38}H_{32}O_2$, *Dibenzaltriacetophenon*, a) Schmelzpunkt 198°, Conglomerat; b) Schmelzpunkt 256°, dünne, glänzende Prismen; enthalten Krystall-Benzol oder -Toluol; a) geht beim Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge in b) über. — St. v. Kostanecki und G. Rossbach[8]) erörtern die Möglichkeit der Stereomerie, da obige Formel zwei Isomere erwarten lasse. Es müfsten aber *drei* inactive existiren[9])! — $C_4H_6O_4$, *Bernsteinsäure.* Th. Salzer[10]) wirft die Frage auf, ob die beiden Salze $Ca\bar{A} + 3H_2O$ der fumaroiden, $Ca\bar{A} + H_2O$ der maleïnoiden Form angehören und hält für das wasserfreie



---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1237; Zeitschr. physik. Chem. 21, 569. — [2]) Ann. Chem. 290, 68, 69. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1247. — [4]) Ber. 29, 1646. — [5]) Ann. Chem. 291, 150 ff. — [6]) Daselbst, S. 225. — [7]) Chem. News 73, 254. — [8]) Ber. 29, 1491. — [9]) Daselbst, S. 617. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 449.

Digitized by Google

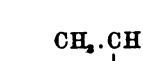
Baryumsalz die maleïnoide Form für die begünstigtere. Vergl. unten bei den Ringsystemen die 10. Classe. — $C_6H_{10}O_4$, sym. *Dimethylbernsteinsäuren.* Flüchtigkeit im Dampfstrom: Anti > Para. K. Auwers und F. Schlosser[1]). — Trans (Para): Schmelzpunkt 209°; Cis (Anti): Schmelzpunkt 129°. Darstellung aus $\alpha_1\alpha$-Dimethylcyanbernsteinsäureester, aus Methylmalonester und Brompropionester. Die Trennung der isomeren Säuren erfolgt durch fractionirte Krystallisation der Calciumsalze. Das schon von anderen Forschern aufgeklärte Verhalten gegen Salzsäure und in der Hitze wurde ohne wesentliche neue Ergebnisse wiederholt studirt. W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[2]). — $C_7H_{14}O_4$, sym. *Dimethylglutarsäuren.* Flüchtigkeit mit Dampf. K. Auwers[3]).

— Derselbe Autor theilt mit, dafs die von Reformatzky[4]) aus Brompropionester und Ameisensäureester und Reduction der entstehenden Dimethyloxyglutarsäure erhaltene Säure (Schmelzpunkt 145 bis 145,5°) nicht Dimethylglutarsäure, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure, $C_7H_{10}O_4$, ist. — W. H. Bone und W. H. Perkin jun.[5]) trennten die bei 105 bis 107° schmelzende Säure in die zwischen 140 bis 141° schmelzende trans-Form und in die bei 125 bis 127° schmelzende cis-Form, indem sie Acetylchlorid einwirken liefsen. Das Einwirkungsproduct wurde mit Benzyl gewaschen; es hinterblieb die nicht anhydrirte trans-Säure, während das cis-Anhydrid in Lösung ging. Letzteres lieferte die cis-Säure. Gleiche Mengen dieser beiden Säuren gemischt, ergaben wieder ein Product vom Schmelzpunkt 104 bis 108°. — $C_7H_{14}O_4$, *Trimethylbernsteinsäure.* Krystallmessung, Schmelzpunkt; Identität mit der aus Camphoronsäure gebildeten. J. Bredt, E. Arntz und A. Helle[6]). — Ferner K. Auwers[7]), Schmelzpunkt 151 bis 152°. Flüchtigkeit im Dampfstrom. K. Auwers und J. Schlosser[8]). — $C_7H_{14}O_4$, sym. *Methyläthylbernsteinsäure.* Schmelzpunkt 179 bis 180° der Para (= h)-Säure; Schmelzpunkt 97 bis 98° (?) der Meso (= n)-Säure. Flüchtigkeit im Dampfstrom. K. Auwers[9]). — Die Säure vom

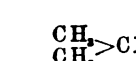
[1]) Ann. Chem. 292, 160. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 253—268. — [3]) Ann. Chem. 292, 160. — [4]) Ber. 28, 3264. — [5]) Chem. Soc. J. 69, 268. — [6]) Ann. Chem. 292, 116. — [7]) Daselbst, S. 142. — [8]) Daselbst, S. 160. — [9]) Daselbst, S. 140 ff.; 160.

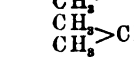
Digitized by Google

Schmelzpunkt 174 bis 175° wurde durch Verseifung des aus Citraconsäureester, Zink und Jodäthyl erhaltenen Esters (Siedepunkt 235 bis 237°) gewonnen. A. Michael[1]). — $C_7H_{14}O_4$, *α-Methyladipinsäure.*



Die neben der Säure vom Schmelzpunkt 63 bis 64° auftretende ölige Isomere hat sich als *α-β*-Dimethylglutarsäure erwiesen. C. Montemartini[2]). — $C_8H_{16}O_4$, *Methylisopropylbernsteinsäuren.* cis: Schmelzpunkt 125 bis 126°; trans: Schmelzpunkt 174 bis 175°. — Durch Verseifung des Einwirkunsproductes von *α*-Bromisovaleriansäureäthylester auf Natriummethylmalonsäurediäthylester in *Xylol.* Der in *alkoholischer* Lösung entstehende Ester lieferte nur die cis-Säure. Die aus Isopropyläthenyltricarbonsäuretriäthylester und Jodmethyl in alkoholischer Lösung entstandenen Körper liefern obige Säuren. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen beide Säuren theilweise in einander über. Die cis-Säure giebt beim Destilliren oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das ihr entsprechende ölige cis-Anhydrid. Die trans-Säure geht beim Destilliren unter vermindertem Druck oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das trans-Anhydrid vom Schmelzpunkt 46° über. Letzteres wandelt sich beim Kochen an der Luft oder beim Destilliren in das cis-Anhydrid um. — W. H. Bentley, W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe[3]). — $C_9H_{16}O_4$, sym. *αα₁-Diäthylglutarsäuren.* a) Schmelzpunkt 118 bis 119°, b) Schmelzpunkt 76 bis 78°. Löslichkeit, elektrisches Leitvermögen, Trennungsversuche. K. Auwers[4]). — $C_{10}H_{20}O_4$, *Diisopropylbernsteinsäure.* Im Gegensatz zu anderen symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren existirt nur *eine* Modification. Schmelzpunkt 178 bis 182°. Elektrisches Leitvermögen auffallend hoch: 0,3. Giebt leicht Anhydrid. Darstellung nach Hell und Mayer[5]) aus o-Bromisovaleriansäureester und Silber. — Umlagerungsversuche *erfolglos*, ebenso die Bromirung. K. Auwers und F. Schlosser[6]) — $C_4H_4O_4$, *Fumar-* und *Maleïnsäure*, HOCO.CH:CH.COOH. Bei der *elektro-*

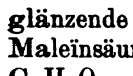




[1]) Ber. 29, 1791. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 271. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 270—287. — [4]) Ann. Chem. 292, 207 ff. — [5]) Ber. 22, 48. — [6]) Ann. Chem. 292, 162—175.

Digitized by Google

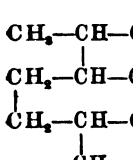
lytischen Dissociation wurden für die auftretende *Wärmetönung* folgende Werthe ermittelt: Fum. + 970 cal., Mal. + 846 cal. F. S. Kostrigt[1]). Den Krystallwassergehalt des fum. Ba + $3H_2O$; fum. Ca + $3H_2O$, der mal. Ba + H_2O; mal. Ca *ohne* H_2O besprach Th. Salzer[2]). Fumarsaures Natrium: molekul. Lösungsvolumen. J. Traube[3]). Fumarsaures Hydroxylamin: monokline, glänzende Krystalle. Darstellung, Zersetzung. S. Tanatar[4]). Maleïnsäure und Na-Salz: molek. Lösungsvolumen. J. Traube[5]). — $C_5H_6O_4$, *Mesa-*, *Citraconsäure*, HOCO.CH:C(CH_3).COOH. Wärmetönung der elektrolytischen Dissociation: Mesa + 518 cal., Citra + 522 cal. F. S. Kostright[6]). — Molekulares Lösungsvolumen der Säure und der Natriumsalze. J. Traube[7]). — $C_6H_8O_4$, *Fumarsäuremonoäthylester*, HOCO.CH:CH.CO.O.C_2H_5. Giebt mit Methylamin Methylasparaginsäure vom Schmelzpunkt 133 bis 134°. A. Piutti und E. Giustiniani[8]). — $C_6H_8O_4$, *Dimethylfumarsäure* = Methylmesaconsäure. R. Fittig[9]) theilt mit, dafs im Gegensatz zu der Angabe Delisle's[10])



Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäureanhydrid) durch Erhitzen mit Natronlauge in das Salz der isomeren Dimethylfumarsäure (= Methylmesaconsäure) übergeht. Diese bildet lange, federförmig gruppirte Nadeln, Schmelzpunkt 240°. Ba-Salz. Daneben entsteht Methylitaconsäure. Schmelzpunkt 150 bis 151°. — $C_8H_{12}O_4$, *Fumarsäurediäthylester*. Aethyljodid und Zink liefern Aethylbernsteinsäureester. A. Michael[11]). Dimethylamin giebt nach Körner und A. Menozzi[12]) Tetramethylasparagin (I) und Dimethylaminbernsteinsäureester (II):

I. HOCO.CH_2.CH[$N(CH_3)_2$].$CON(CH_3)_2$
II. $C_2H_5OCO.CH_2.CHN(CH_3)_2.COOC_2H_5$

$C_8H_{12}O_4$, *Methylcarbocaprolactonsäuren*. a) Para: wohlausgebildete

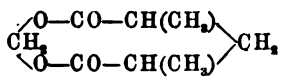


Prismen, Schmelzpunkt 100 bis 141° — Ba-Salz. b) Meso: Nadelförmige Krystalle, Schmelzpunkt 60 bis 68°. Ba-Salz. Aus beiden Methylallylbernsteinsäuren entstehen obige *beide* Säuren, und zwar circa 20 Proc. Para- und 80 Proc. Mesosäure. E. Hjelt[13]). — $C_8H_{12}O_4$, *Dimethyl-*

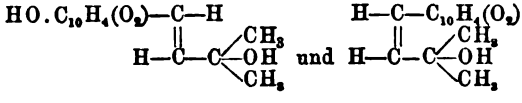
[1]) Americ. chem. J. 18, 365—371. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 441. — [3]) Ann. Chem. 290, 69. — [4]) Ber. 29, 1477—1479. — [5]) Ann. Chem. 290, 69. — [6]) Americ. chem. J. 18, 365—371. — [7]) Ann. Chem. 290, 69. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 433. — [9]) Ber. 29, 1842. — [10]) Ann. Chem. 269, 91. — [11]) Ber. 29, 1791. — [12]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [1], 457. — [13]) Ber. 29, 1860.

Digitized by Google

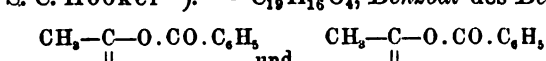
glutarsäuremethylenester. Ester der fumaroïden Säure aus dem Silbersalz mit Methylenjodid. Gelbliches Oel. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid und Formaldehyd (?). K. Auwers[1]). —



$C_9H_{14}O_4$, *Dimethylglutarsäureäthylenester.* Wie voriger aus Aethylenbromid. Verhalten analog[2]). — $C_9H_{14}O_4$, *Citraconsäureäthylester.* Magnetische Rotation. W. H. Perkin[3]). — Aethyljodid und Zink liefern Methyläthylbernsteinsäureester. A. Michael[4]). — $C_4H_2O_4$, *Fumarsäuresuperoxyd.* Weifses Pulver aus dem Chlorid mit Natriumsuperoxydhydrat. Verpufft bei 80°. L. Vanino und E. Thiele[5]). — $C_8H_6O_4$, *Phtalsäure.* C. Gräbe[6]) konnte trotz vieler Versuche die β-Modification von Howe[7]) nicht erhalten, ebenso H. L. Wheeler[8]). — $C_{15}H_{14}O_4$, *Lomatiol.* Der ersten Configuration (trans) soll das *Lomatiol*, der

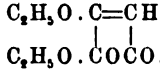


färbende Bestandtheil von australischer Lomatia entsprechen, der zweiten (cis) das Isolomatiol. Letzteres entsteht nach Rennie[9]) aus Dehydrolapachon beim Behandeln mit heifser, wässriger Kalilauge. S. C. Hooker[10]). — $C_{19}H_{16}O_4$, *Benzoat* des *Benzoyldiacetylmethans.*



Schmelzp. 66 bis 67° und Schmelzp. 102 bis 103°.

L. Claisen[11]) discutirt die Zulässigkeit dieser Raumformeln für die Erklärung der Leichtigkeit, mit welcher das niedriger schmelzende in das höher schmelzende Isomere übergeht. — $C_{10}H_{16}O_5$, *Aethoxyfumar-* und *-maleïnsäureester.* Bildung aus



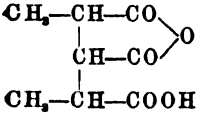
Dibrombernsteinester bezw. Acetylendicarbonester und Natriumäthylat. A. Michael und J. E. Becker[12]) — $C_8H_{10}O_5$, *Dimethyltricarballylanhydrosäuren.* a) Schmelzpunkt 111 bis 113°, aus der Säure Schmelzpunkt 203 bis 204° mit Acetylchlorid, liefert

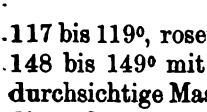
---

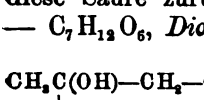
[1]) Ann. Chem. **292**, 202. — [2]) Daselbst, S. 203. — [3]) Chem. Soc. J. **69**, 1237; Zeitschr. phys. Chem. **21**, 569. — [4]) Ber. **29**, 1791. — [5]) Daselbst, S. 1726. — [6]) Daselbst, S. 2802—2807. — [7]) Americ. chem. J. 18, 390. — [8]) Daselbst, S. 829. — [9]) Chem. Soc. J. **67**, 649, 784. — [10]) Daselbst **69**, 1382. — [11]) Ann. Chem. **291**, 109. — [12]) Ber. **29**, 1792—1793.

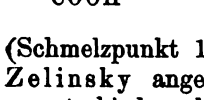
Digitized by Google

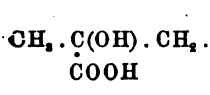
diese Säure zurück; b) dicke, zähe Masse, aus der Säure Schmelzpunkt 203 bis 204° durch Erhitzen auf 210°, liefert die Säure Schmelzpunkt 146 bis 147°; c) Schmelzpunkt 129 bis 130°, aus der Säure Schmelzpunkt 174 bis 175° mit Acetylchlorid, liefert diese Säure zurück; d) zähe, wasserklare Masse, aus der Säure Schmelzpunkt 175 bis 176° bei 200°, liefert diese Säure zurück; e) Schmelzpunkt 117 bis 119°, rosettenartige Nädelchen, aus der Säure Schmelzpunkt 148 bis 149° mit Acetylchlorid, liefert diese Säure zurück; f) zähe, durchsichtige Masse, aus der Säure Schmelzpunkt 148 bis 149°, liefert diese Säure zurück. N. Zelinsky und N. Tschernoswitow[1]). — $C_7H_{12}O_6$, *Dioxydimethylglutarsäure.* K. Auwers[2]) wies nach, dafs die aus Acetylaceton (N. Zelinsky[3]) und aus Dibromdimethylglutarsäure (Auwers, Jackson und Kauffmann[4]) dargestellten Säuren (Schmelzpunkt 103 bis 104°) identisch sind, dafs aber die von Zelinsky angegebene Enantiomorphie der triklinen Krystalle unentschieden bleibt. — $C_8H_{14}O_6$, *Dimethyldioxyadipinsäuren.* a) Schmelzpunkt 212°, schwer löslich; b) Schmelzpunkt 191 bis 192°, leichter löslich. Darstellung aus Acetylaceton, Blausäure etc. Leitvermögen; b) kann auch ein Gemisch sein. N. Zelinsky und W. Isajew[5]). — $C_4H_4O_6$, *Dihydroxyfumar- und -maleïnsäure.* H. J. H. Fenton[6]) machte ausführliche Mittheilung über die Säure, welche aus Weinsäure bei der Oxydation mit Eisensalzen entsteht[7]), und erklärt dieselbe nach ihrem Verhalten zu Säurechloriden als Dioxymaleïnsäure. Die Dioxyfumarsäure entsteht aus ihrer Isomeren, wenn dieselbe in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff behandelt wird. Die beiden Säuren geben mit Eisenchlorid und Alkali die gleiche Färbung, ihr Verhalten beim Erhitzen ist dasselbe, ihre Löslichkeit scheint gleichfalls dieselbe zu sein. Die maleïnoide Form krystallisirt in diamantförmigen (?) Platten, die fumaroide in Prismen oder Nadeln. Beide Säuren verlieren ihre 2 Mol. Krystallwasser beim Erhitzen, wobei

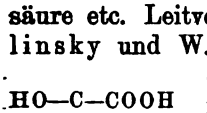


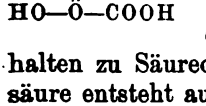


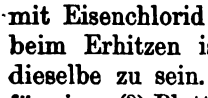








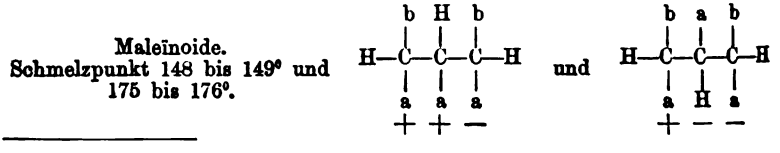




[1]) Ber. 29, 333—339. — [2]) Ann. Chem. 292, 203. — [3]) Ber. 24, 4014. — [4]) Ber. 23, 1614; 25, 3244. — [5]) Daselbst, S. 819. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 546—562. — [7]) Daselbst 65, 899; 67, 48, 774.

Digitized by Google

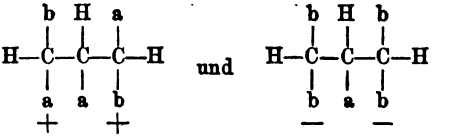
amorphe Pulver entstehen. Aus den wässrigen Lösungen der letzteren krystallisiren wieder die ursprünglichen Formen aus. Das saure Anilinsalz der trans-Säure scheint beständiger zu sein als das der cis-Säure. — Dioxymaleïnsaures Hydroxylamin. Aus der Säure und Hydroxylamin. Schmelzpunkt 115 bis 117° unter explosiver Zersetzung. — H. J. H. Fenton[1]). — Saures dioxymaleïnsaures Anilin. Aus den Componenten. Schmelzpunkt 138,5° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Kälte leicht, rascher beim Kochen zu einem gelben Körper. H. J. H. Fenton[2]). — Dioxymaleïnsaures Anilin. Aus den Componenten. Amorph. Schmelzpunkt 140 bis 141° unter Zersetzung. H. J. H. Fenton[3]). — Dioxymaleïnsaures Phenylhydrazin. Schmelzpunkt 140° aus der Säure mit Phenylhydrazin; flache, schiefwinklige Tafeln, zersetzt sich allmählich, schneller beim Erhitzen. H. J. H. Fenton[4]). — $C_8H_{12}O_6$, *Dioxymaleïnsäureäthylester.* Aus der Säure mit Bromwasserstoff in absolut *ätherischer* Lösung, oder mit Chlorwasserstoff, Alkohol und Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt 72 bis 73°. Sehr dünne, schiefe Prismen. H. J. H. Fenton[5]). — $C_8H_{12}O_6$, *Dimethyltricarballylsäuren.* Aus Cyanessigester und Brompropionester. a) Schmelzpunkt 203 bis 204°, asymmetrische Prismen; b) Schmelzpunkt 175 bis 176°, strahlenförmig gruppirte Nadeln; a) Schmelzpunkt 148 bis 149°, dünne Nadeln. Darstellung, Trennung, Anhydrisirung, Uebergang. N. Zelinsky und N. Tschernoswitow[6]). Leitvermögen[7]). Die „Stereostructur" denkt sich N. Zelinsky folgendermaßen (a = COOH; b = CH_2):



[1]) Chem. Soc. J. 69, 549. — [2]) Daselbst, S. 552. — [3]) Daselbst, S. 553. — [4]) Daselbst, S. 548. — [5]) Daselbst, S. 554. — [6]) Ber. 29, 333—339. — [7]) Daselbst, S. 617.

Digitized by Google

Fumaroide. Schmelzpunkt 203 bis 204°.



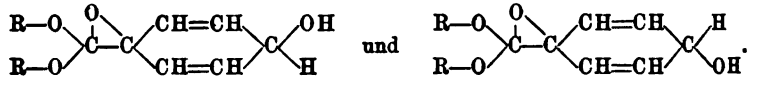
und

$C_6H_6O_6$, *Aconitsäure*, HO.CO.CH:C(COOH).CH_2.COOH. Isomere Aconitsäuren aus Chlorfumar- und Chlormaleïnsäureester und Natriumacetessigester darzustellen gelang nicht: S. Ruhemann und E. A. Tyler[1]). — $C_8H_{10}O_6$, *Diacetbernsteinsäure.* β-Säure, Schmelzpunkt 160°, γ-Säure, Schmelzpunkt 185 bis 186° aus der β-Säure durch concentrirte Schwefelsäure. L. Knorr und J. Schmidt[2]). — $C_{10}H_{14}O_6$, *Diacetbernsteinsäuremonoäthylester.* Schmelzpunkt 150 bis 152° entspricht der sogenannten γ-Säure[3]). — $C_{12}H_{18}O_6$, *Diacetylbernsteinsäureäthylester.* a) β = Para, Schmelzpunkt 88°; b) γ = Anti, Schmelzpunkt 68°; c) δ = Bisoxycrotonsäureester (Enolform). Helles Oel. Darstellung, Eigenschaften, Uebergänge, Configurationsbestimmung. L. Knorr[4]). — $C_{22}H_{22}O_6$, *Dibenzoylbernsteinsäureäthylester.* a) β = Para, Schmelzpunkt 128 bis 130°, b) γ = Anti, Schmelzpunkt 75°; c) δ = Enolform, Schmelzpunkt dickflüssiges Oel. Darstellung, Eigenschaften, Umlagerungen. L. Knorr[5]). — $C_8H_6O_7$, *Diacetyldioxymaleïnsäureanhydrid.* Aus der Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, Schmelzpunkt 98°. Hexagonale Tafeln. H. J. H. Fenton[6]). — $C_{18}H_{10}O_7$, *Dibenzoyldioxymaleïnsäureanhydrid.* Aus der Säure mit Benzoylchlorid, Schmelzpunkt 167 bis 168°, rhombische Prismen. H. J. H. Fenton[7]). — $C_{25}H_{22}O_7$, *Acetylaurin.* Es existiren zwei Modificationen, beide optisch inactiv. Schmelzpunkt 144 bis 147° und 170 bis 172°. Letztere

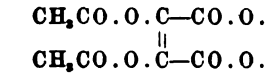
[1]) Chem. Soc. J. **69**, 530. — [2]) Ann. Chem. **293**, 101—106. — [3]) Daselbst, S. 105. — [4]) Daselbst, S. 86—97. — [5]) Daselbst, S. 71—86. — [6]) Chem. Soc. J. **69**, 551—552. — [7]) Daselbst, S. 552.

Digitized by Google

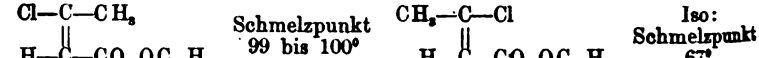
stabil. Molekulargewicht beider einfach. J. Herzog[1]) discutirt die Möglichkeit der Raumisomerie im Sinne der Symbole (R=C_6H_4OH).



Es würde sich hier also für OH und H einerseits, C und O andererseits darum handeln, welche relative Raumlage sie zur Ringebene einnehmen. — $C_{10}H_{12}O_8$, *Diacetyldioxymaleïnsäure-dimethylester.* Aus dem Ester mit Acetylchlorid. — Glänzende, schiefe Prismen, Schmelzpunkt 101,5°. H. J. H. Fenton[2]).



5. Bestandtheile: C, H, O, Cl. $C_4H_4OCl_2$, *β-Chlorcrotonsäurechloride.* a) Dieses Chlorid (Oel) geht beim Destilliren fast vollständig in b) (Oel) über. Beide Chloride geben aber eine Reihe isomerer Derivate bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Naphtylamin, Natriumphenolat und -naphtolat. W. Autenrieth[3]). — $C_4H_5O_2Cl$, *β-Chlorcrotonsäuren:* $CH_3.CCl:CH.COOH$. W. Autenrieth[3]) beweist, dafs beide Säuren structuridentisch sind, durch das Studium ihrer Derivate und Umsetzungen mit Natriumbenzylat[4]), Natriumbenzyl-Mercaptid[5]). — $C_6H_7O_2Cl$, *Chlorcrotonsäureäthylester.* Beide β-Ester liefern mit Phenylhydrazin identische Reactionsproducte (Pyrazolonderivat), woraus W. Autenrieth[7]) auf die Structuridentität schliefst. — α- und *β-Chlorcrotonsäureäthylester.* Einwirkung von activirtem Aluminium. J. H. Wislicenus[8]). — $C_{14}H_{11}ClO_2$, *β-Chlorcrotonsäure-β-naphtylester.*



Darstellung, Eigenschaften: W. Autenrieth[9]).

6. Bestandtheile: C, H, O, Br. $C_9H_7O_2Br$, *Bromzimmtsäuren:* $C_6H_5.C_2HBr.COOH$. C. Liebermann[10]) erwidert gegenüber A. Michael, dafs die Säure vom Schmelzpunkt 159° zur Allozimmtsäure in directer Beziehung steht; er hält daran fest,

---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 197. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 550. — [3]) Ber. 29, 1665—1670. — [4]) Daselbst, S. 1645. — [5]) Daselbst, S. 1646. — [6]) Daselbst, S. 1647—1651. — [7]) Daselbst, S. 1657—1664. — [8]) J. pr. Chem. 54, 59. — [9]) Ber. 29, 1665—1670. — [10]) J. pr. Chem. 53, 255—256.

Digitized by Google

dafs sie maleïnoid sei. A. Michael[1]) erwidert auf die Mittheilungen von E. Erlenmeyer[2]) und C. Liebermann[3]). — $C_{10}H_9O_2Br$, *α-Bromzimmtsäuremethylester.* Ein Gemisch beider Isomeren entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenyldibrompropionsäureester.

I. $\begin{array}{l} \quad\quad H-C-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CH_3O.CO-C-Br \end{array}$ II. $\begin{array}{l} H-C-C_6H_5 \\ \quad\quad \| \\ Br-C-COOCH_3 \end{array}$

H. Bancke[4]). Der Alloester (II) wird durch Ammoniaklösung in den Ester I umgelagert[5]). Analoge Verhältnisse zeigen die: $C_{11}H_{11}O_2Br$, *α-Bromzimmtsäureäthylester.* — $C_{16}H_{13}O_2Br$, *Bromdiphenacyle.* C. Paal und C. Demeler[6]) discutiren neben anderen Möglichkeiten

$\begin{array}{l} Br-C-CH_2.CO.C_6H_5 \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5-C-OH \end{array}$ $\begin{array}{l} Br-C-CH_2.CO.C_6H_5 \\ \quad\quad \| \\ HO-C-C_6H_5 \end{array}$

obige Stereoisomerietypen für die beiden (Schmelzpunkt 129° und Schmelzpunkt 161°) erhaltenen Körper. — $C_4H_4O_2Br_2$, *α-β-Dibromcrotonsäuren*, $CH_3.CBr:CBr.COOH$. Molekulares Lösungsvolumen der beiden Isomeren (Schmelzpunkt 94 und 120°) und ihrer Natriumsalze. J. Traube[7]). — $C_3H_2O_3Br_2$, *Isodibrombernsteinsäureanhydrid.* Einwirkung von Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[8]). — $C_7H_8O_3Br_2$, *Dibromdimethylglutarsäureanhydrid.* Schmelzpunkt 94 bis 95°. Einwirkung von Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[9]).

$\begin{array}{l} CHBr-CO \\ | \quad\quad >O \\ CHBr-CO \end{array}$

$\begin{array}{l} CH_3-CBr-CO \\ \quad\quad | \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad CH_2 \quad\quad O \\ \quad\quad | \quad\quad \diagup \\ CH_3-CBr-CO \end{array}$

7. **Bestandtheile: C, H, S.** „Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde" von E. Wörner siehe oben im allgemeinen Theil über geometrische Isomerie. — $C_{24}H_{24}S_3$, *Trithiotoluylaldehyd.* a) meta: α = cis, Schmelzpunkt 144°; β = trans, Schmelzpunkt 225° β + $3C_6H_6$). b) para: α = cis, Schmelzpunkt 149 bis 150°; β = trans, Schmelzpunkt 180° (β + $3C_6H_6$). E. Wörner[10]). — $C_{30}H_{36}S_3$, *Trithiocuminaldehyd.* α = cis, Schmelzpunkt 165°; β = trans, Schmelzpunkt 205°, β bindet $3C_6H_6$. E. Wörner[11]).

$[CH_3.C_6H_4.\underset{|}{C}H-S-]_3$

$[C_3H_7.C_6H_4-\underset{|}{C}H-S-]$

---

[1]) J. pr. Chem. 54, 107—112. — [2]) Ann. Chem. 287, 1. — [3]) J. pr. Chem. 53, 255—256. — [4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 129. — [5]) Daselbst, S. 134. — [6]) Ber. 29, 2092—2097. — [7]) Ann. Chem. 290, 68. — [8]) Daselbst 292, 233. — [9]) Daselbst, S. 231. — [10]) Ber. 29, 151. — [11]) Daselbst, S. 150.

Digitized by Google

8. **Bestandtheile: C, H, Br, S.** $C_{21}H_{15}Br_3S_3$, *Trithiobrombenzaldehyd.* a) ortho: α = cis, Schmelzpunkt 75°; β = trans, $[Br{-}C_6H_4{-}CH(|){-}S{-}]_3$ Schmelzpunkt 155°; (β + 1 Mol. C_6H_6). b) para: α = cis, Schmelzpunkt 174°; β = trans, Schmelzpunkt 203° (β + C_6H_6). E. Wörner[1]).

9. **Bestandtheile: C, H, O, S.** $C_{11}H_{12}O_2S$, *β-Thiobenzylcrotonsäure.* a) aus β-Chlorisocrotonsäure Prismen, Schmelzpunkt 120°; b) aus β-Chlorcrotonsäure, Schmelzpunkt 192 bis 194° (daneben entsteht a). Darstellung, Eigenschaft, Umwandlung von b in a, Verhalten. W. Autenrieth[2]). — $C_6H_{10}O_4S$, *Thiodilactylsäure.* a) monosymmetrische, ziemlich dicke Prismen, Schmelzpunkt 125°, schwerer löslich; b) asymmetrische (?), glasglänzende Prismen, Schmelzpunkt 109°. Darstellung, Löslichkeit, Krystallmessung, elektrisches Leitvermögen. Ueberführung in die Amide. Vergebliche Bemühungen zur Spaltung in active Formen. J. M. Lovén[3]). — $C_{21}H_{18}O_3S_3$, *Trithio-p-oxybenzaldehyd.* β = trans, Schmelzpunkt 215°. Krystallisirt mit 3 Mol. $[HO.C_6H_4.CH<S-]_3$ C_2H_6O oder 2 Mol. C_6H_6. E. Wörner[4]). — $C_{42}H_{36}O_3S_3$, *Benzyl-p-oxybenztrithioaldehyd.* α = cis, Schmelzpunkt $[C_6H_5.CH_2O.C_6H_4.CH<S-]_3$ 127°; β = trans (+ $2C_6H_6$), Schmelzpunkt 198 bis 199°. E. Wörner[5]). — $[(HO)_2>C_6H_3.CH<S-]_3$ $C_{21}H_{18}O_6S_3$, *Trithiogentisinaldehyd.* β = trans, Schmelzpunkt 190°, bindet $2C_2H_6O$. $[(CH_2O)(HO)>C_6H_3.CH<S-]_3$ E. Wörner[6]). — $C_{24}H_{24}O_6S_3$, *Trithiovanillin.* β = trans, Schmelzpunkt 235 bis 237°. Enthält 2 Mol. Krystallbenzol. E. Wörner[7]). — $C_{27}H_{30}O_6S_3$, *Trithiomethylvanillin.* α = cis, Schmelzpunkt 168°; β = trans, Schmelzpunkt 220°. β Krystallisirt mit $2C_6H_6$ oder $2C_4H_4S$. E. Wörner[8]). — $[(CH_3O)(CH_3O)>C_6H_3.CH<S-]_3$ $C_{27}H_{30}O_6S_3$, *Trithiodimethylgentisinaldehyd.* α = cis, Schmelzpunkt $[(CH_3O)(CH_3O)>C_6H_3.CH<S-]_3$ 95 bis 96°; β = trans, Schmelzpunkt 180°, β bindet $2C_6H_6$. E. Wörner[9]). —

[1]) Ber. 29, 153. — [2]) Daselbst, S. 1647—1651. — [3]) Daselbst, S. 1132—1136. — [4]) Daselbst, S. 141. — [5]) Daselbst, S. 142. — [6]) Daselbst, S. 148. — [7]) Daselbst, S. 143. — [8]) Daselbst, S. 145. — [9]) Daselbst, S. 149.

Digitized by Google

$\left[CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3.CH<\begin{matrix}S-\\ \end{matrix}\right]_3$

$\left[\begin{matrix}CH_3O\\C_6H_5COO\end{matrix}>C_6H_3.CH<\begin{matrix}S-\\ \end{matrix}\right]_3$

$C_{24}H_{18}O_6S_3$ *Trithiopiperonal.* α = cis, Schmelzpunkt 183°; β = trans, Schmelzpunkt 236°. β krystallisirt mit $3C_6H_6$. E. Wörner[1]). — $C_{45}H_{36}O_9S_3$, *Trithiobenzoylvanillin.* β = trans, Schmelzpunkt 164°. E. Wörner[2]).

10. **Bestandtheile: C, H, N.** $C_8H_{10}N_2$, *Acetaldehydphenylhydrazon.* a) = β blättrige Krystalle, Schmelzpunkt 66 bis 69°, Siedepunkt 140 bis 150° (20 bis 30 mm). b) = α aus a) durch Natronlauge: lange, prismatische Krystalle, Schmelzpunkt 98 bis 101°. Beide Modificationen gehen in einander, sowie in das structurisomere Azophenyläthyl, $C_6H_5—N=N—C_2H_5$, über. E. Fischer[3]). — $C_{13}H_{10}N_2$, *Carbodiphenylimid,* $C_6H_5.N:C:N.C_6H_5$. C. Schall[4]) hält gegenüber W. von Miller und J. Plöchl[5]) daran fest, dafs die γ-Modificationen kein Gemisch der α- und β-Form sei, sondern frisch bereitet mindestens eine besondere physikalische Modification der β-Form darstelle. — $C_{26}H_{22}N_4$, *Benzilosazone.* α: Schmelzpunkt 208° aus Benzalphenylhydrazon mit Natriumäthylat und Jod; β: Schmelzpunkt 225° aus α beim Erhitzen mit Phenylhydrazin. G. Minunni und E. Rap[6]).

$CH_3—C—H$
$\quad\;\; \|$
$\quad\;\; N.NHC_6H_5$

$C_6H_5—C=N—NHC_6H_5$
$\quad\;\; |$
$C_6H_5—C=N—NHC_6H_5$

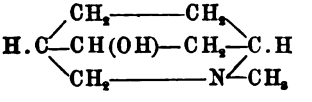
11. **Bestandtheile: C, H, N, Br.** $C_7H_3N_3Br_2$, *m-Dibromdiazobenzoylcyanide.* $Br_2C_6H_3.N=N.CN$, Anti- und Synform von A. Hantzsch dargestellt. Refraction und Dispersion, Erörterung der Structurisomeriemöglichkeit. J. W. Brühl[7]).

12. **Bestandtheile: C, H, O, N.** $C_{18}H_{37}ON$, *Aethylpentadecylketoxim,* Schmelzpunkt 42 bis 44°. — $C_{19}H_{39}ON$, *Propylpentadecylketoxim,* Schmelzpunkt 28°. J. Bertrand[8]). — $C_8H_{15}ON$, *Tropin.* Tropin und ψ-Tropin. R. Willstätter[9]) erhielt letzteres durch Reduction des Tropinons, ferner aus ersterem beim Kochen mit Natriumamylat in Amylalkohollösung. Letzteres ist daher das stabilere. Specu-

$C_{15}H_{31}—C—C_2H_5$
$\quad\;\; \|$
$\quad\;\; N—OH$

$C_{15}H_{31}—C—C_3H_7$
$\quad\;\; \|$
$\quad\;\; N—OH$

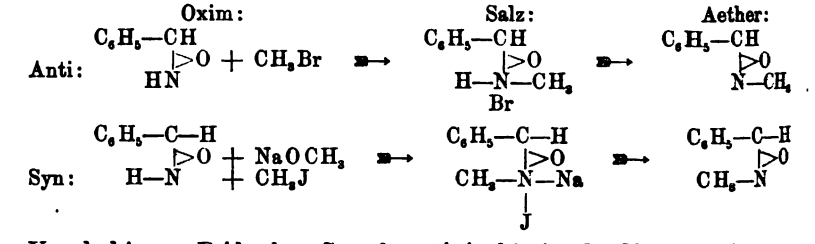
CH_2———CH_2
$H.C$—$CH(OH)$—CH_2—$C.H$
CH_2———N—CH_3



[1]) Ber. 29, 146. — [2]) Daselbst, S. 144. — [3]) Daselbst, S. 793—797. — [4]) J. pr. Chem. 53, 139—143; Ber. 29, 270—271. — [5]) Daselbst 28, 1010. — [6]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 444. — [7]) Ber. 29, 2905, 2912. — [8]) Bull. soc. chim. 15, 767. — [9]) Ber. 29, 936—947.

Digitized by Google

lationen darüber, ob hier durch verschiedene Lage des OH und CH_3 geometrische Isomerie denkbar ist, werden als verfrüht nicht weiter ausgeführt. Vergl. oben Abschnitt II, optische Isomerie: Alkaloidgruppe. — C_7H_7ON, *Benzaldoxime. Benzantialdoxim:* Schmelzpunkt 34°, Siedepunkt 118 bis 119° (10 mm); 123 bis 124° (14 mm); 128 bis 129° (19 mm); 138 bis 139° (31 mm); 152 bis 153° (53 mm). Chlorhydrat, Schmelzpunkt 103 bis 105°, geht beim Lösen in *syn* über. BrH, JH, FH-Salze konnten nicht isolirt werden, da sie bei 0° in *syn* übergehen. — *Benzsynaldoxim:* Chlorhydrat, Schmelzpunkt 66 bis 67°. Bromhydrat: Schmelzpunkt 77 bis 78°; Jodhydrat unbeständig. — Dihydrofluorid: (C_6H_5CHNOH, 2HF). Schmelzpunkt zwischen 50 und 60° unter Zersetzung. Sulfat (C_6H_5CHNOH, H_2SO_4): Oel, welches unterhalb 0° fest wird. — Einwirkung von Phosphorpenta- und trichlorid. C. M. Luxmoore[1]). — C_8H_9ON, *N-Methylbenzaldoxim*, $C_6H_5.CH:N.O.CH_3$. Das aus Benz*anti*aldoxim und Methylbromid entstehende Isomere schmilzt bei 45 bis 49°. Ch. M. Luxmoore[2]). Das Hydrobromid desselben schmilzt bei 66 bis 67°, ebenso wie dasjenige des N-Methylbenz*syn*aldoxims von H. Goldschmidt[3]). Die Hydrobromide sind jedoch verschieden, da sie die ihnen entsprechenden Syn- und Antioxime zurückliefern. Die Isomerie der Methyläther giebt Luxmoore durch folgende Symbole wieder:



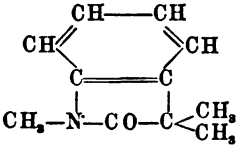
Vergl. hierzu Béhal: „Sur la stéréochimie de l'azote[4])". — $C_{12}H_{17}ON$, *β-Butyraldehydoaminoxylol.* W. v. Miller u. J. Plöchl[5]) erklären die von G. Mozdzynski dargestellten Aldehydbasen aus Acetaldehyd und as-m-Xylidin für stereoisomer im Sinne der Typen $N\begin{cases}a\\b\\c\end{cases}$ $N\begin{cases}a\\c.\\b\end{cases}$ a) Schmelz-

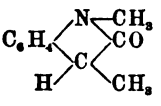
$C_6H_3(CH_3)_2$—N—H
CH—CH_3
CH_2.CHO

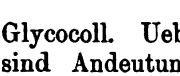
[1]) Chem. Soc. J. 69, 182. — [2]) Daselbst, S. 177, 183. — [3]) Ber. 24, 3808. — [4]) Paris 1896, S. 27. — [5]) Ber. 29, 1462—1472.

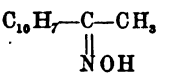
Digitized by Google

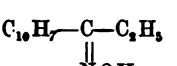
punkt 102°, monokline, kurze Prismen; b) Schmelzpunkt 131°, trikline, lange Prismen. a) ist labil und geht bei der Benzoylirung in die Derivate von b) über. Beide geben das gleiche Oxim. Gegenseitige Ueberführung. Molekulargewicht, Constitutionsbegründung. — $C_{11}H_{13}ON$, *Py-1ⁿ-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon.* Existirt in zwei monotropen Modificationen: labil Schmelzpunkt 25°, stabil Schmelzpunkt 50°. Polymerie ist nach der Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen. K. Brunner[1]). — Bei dem niedrigeren Homologen (Schmelzpunkt 22,5 bis 23°) scheint nur allmähliche Bildung eines *Polymeren* stattzufinden[2]). — $C_{14}H_{15}ON$, *Diphenyloxäthylamin.* E. Erlenmeyer jun.[3]) bezeichnet als das eine der zu erwartenden inactiven Isomeren die Base 161° aus Benzoinoxim und aus Benzilmonoxim, als zweites (inactives) die Base Schmelzpunkt 129 bis 130° aus Benzaldehyd und Glycocoll. Ueber eine dritte „polymorphe" oder isomere Form sind Andeutungen vorhanden (l. c.). — $C_{12}H_{11}ON$, *Methylnaphtylketoxime.* (α: Schmelzpunkt 135 bis 136°; β: Schmelzpunkt 142 bis 143°.) Nur in je einer Modification aufgefunden. L. Rousset[4]). — $C_{13}H_{13}ON$, *Naphtyläthylketoxime.* (α: Schmelzpunkt 57 bis 58°; β: Schmelzpunkt 133°.) Nur in je einer Modification. L. Rousset[5]). — $C_{14}H_{15}OH$, *Naphtylpropylketoxime.* (α: Siedepunkt 206 bis 208° bei 13 mm; β: Schmelzpunkt 89°.). — *Naphtylisopropylketoxime.* (α: Schmelzpunkt 140°, nach dem Erstarren Schmelzpunkt 125°; β: Schmelzpunkt 121 bis 122°[6]). — $C_{15}H_{17}ON$, *Naphtylisobutylketoxime.* (α: Siedepunkt 200 bis 205° bei 10 mm; β: Schmelzpunkt 99°. L. Rousset[7]). — $C_{15}H_{13}ON$, *Benzylidenacetophenonoxim.* Für die beiden Modificationen, Schmelzpunkt 68 und 140° [H. Goldschmidt[8])], nahm A. Claus[9]) Structurisomerie an:

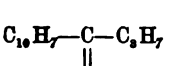


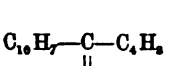


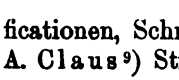








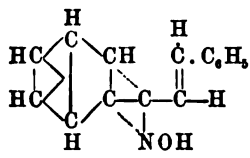




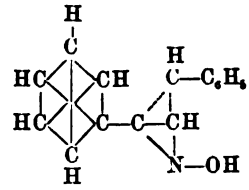
---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 272 ff. — [2]) Daselbst, S. 486. — [3]) Ber. 29, 295. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 61. — [5]) Daselbst, S. 63. — [6]) Daselbst, S. 66. — [7]) Daselbst, S. 70. — [8]) Ber. 28, 986. — [9]) J. pr. Chem. 54, 405—414.

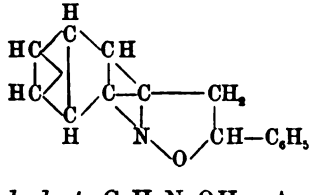
Digitized by Google



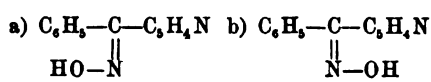
und



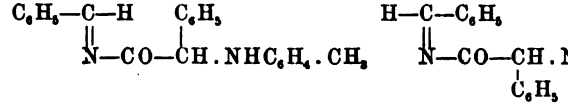
constatirte aber, dafs die Form vom Schmelzpunkte 68° nach ihrer Reinigung bei 73° schmilzt und α-γ-Diphenyldihydroisoxazol ist:



Das *Oxydations*product dieses Körpers (Schmelzpunkt 140°) ist Diphenyl-Isoxazol und entsteht neben dem Dihydroderivat und zwei Körpern, $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (Schmelzpunkt 150 und 218°), deren Constitution noch unaufgeklärt ist. — $C_6H_6ON_2$, *Diazobenzolhydrat*, $C_6H_5N_2OH$. Aus den beiden Kaliumsalzen, $C_6H_5N_2OK$ (Normal und Iso), entsteht durch Kaliumsulfit dasselbe benzoldiazosulfosaure Salz, und zwar das sogenannte E. Fischer'sche. E. Bamberger und E. Kraus[1]). Ueber die Isomerieverhältnisse der Form C_6H_5–N=N–OH s. oben beim allgemeinen Theil über geometrische Isomerie. — $C_{12}H_{10}ON_2$, *β-Phenylpyridylketoxime.*



Aus dem Keton und Hydroxylamin. a) Schmelzpunkt 162 bis 163°; b) Schmelzpunkt 141 bis 143°. Configurationsbestimmung, Umlagerungen. B. Jeiteles[2]). — $C_{22}H_{20}ON_2$, *α-p-Toluidophenylessigsäurebenzylidenamid.*

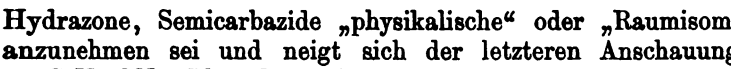


Aus Benzyliden-p-toluidin und Cyankalium entstehen zwei isomere Verbindungen, Schmelzpunkt 197° und Schmelzpunkt 261°, die in einander verwandelbar sind. W. v. Miller und J. Plöchl[3]) halten sie für raumisomer im Sinne obiger Schemata. — $C_{13}H_{12}ON_2$, *Protocatechualdehydphenylhydrazon.* R. Wegscheider[4]) beobachtete zwei Modificationen: α) Schmelzpunkt 175 bis 176°; β) labil, Schmelzpunkt 121 bis 128°. Der Autor discutirt bei dieser Gelegenheit die Frage, ob hier und in den Fällen der

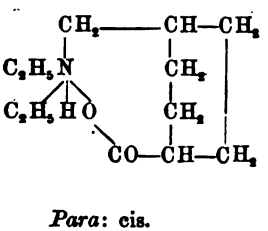
[1]) Ber. 29, 1833. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 517 ff. — [3]) Ber. 29, 1729—1741. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 245 ff.

Digitized by Google

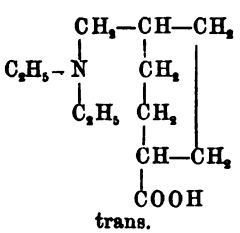
Hydrazone, Semicarbazide „physikalische“ oder „Raumisomerie“ anzunehmen sei und neigt sich der letzteren Anschauung zu. — $C_7H_{13}ON_3$, *Mesityloxyd-Semicarbazon.*



M. Scholtz[1]), welcher zwei Modificationen (Schmelzpunkt 156° und Schmelzpunkt 129°) vom gleichen Molekulargewicht aufgefunden hat, erörtert obige Configurationssymbole, hält aber vorläufig die Körper für structurisomer. — $C_7H_5ON_3$, *p-Diazophenolcyanid.* Antiform: gelbe Nädelchen, verpuffen bei 117 bis 118°. A. Hantzsch und W. B. Davidson[2]). — $C_8H_{15}O_2N$, *Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäure.* cis-Form: basisches Oel von betäubendem Geruch; HCl-Salz Schmelzpunkt 235°, lange, dünne Nadeln; Pt-Doppelsalz orangefarbene Nadeln, Schmelzpunkt 208 bis 209°; Aurochlorat gelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 215 bis 217°. A. Einhorn[3]). — $C_{12}H_{23}O_2N$, *Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure.* a) trans: feine, lange Nadeln, Schmelzpunkt 97°, geruchlos. Aurochlorat kleine Nadeln, Schmelzpunkt 115°. Pikrat: durchscheinende Krystalle, Schmelzpunkt 135°. b) cis: basisches Oel von betäubendem Geruch, aus a) beim Erhitzen mit amylalkoholischem Kali. a) cis: farbloses Oel von betäubendem, basischem Geruch, Siedepunkt 275 bis 280°; HCl-Salz feine Nadeln, Schmelzpunkt 166 bis 167°. b) trans: HCl-Salz glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 195°; Golddoppelsalz prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 162 bis 163°; Pikrat: gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 163 bis 164°. A. Einhorn[4]). — $C_{10}H_{17}O_2N$, *sym.*



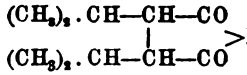
Para: cis.



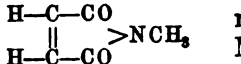
trans.

[1]) Ber. 29, 613. — [2]) Daselbst, S. 1533. — [3]) Daselbst, S. 1592. — [4]) Daselbst, S. 1592—1593.

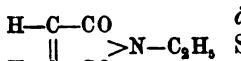
Digitized by Google



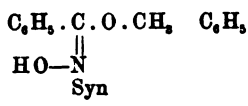
Diisopropylbernsteinsäureimid. Schmelzpunkt 62°. Aus dem Ammoniumsalz der Säure. K. Auwers und F. Schlosser[1]). — $C_8H_{13}O_2N$, *Anisaldoxime.* $CH_3.O.C_6H_4.CHNOH$, Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[2]). — $C_5H_5O_2N$, *Maleïnsäuremethylimid.*



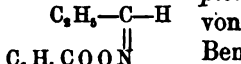
Schmelzpunkt 90 bis 92°. a) aus Maleïnsäuremonomethylamid, b) aus saurem, äpfelsaurem Methylamin beim Erhitzen. A. Piutti und E. Giustiniani[3]). — $C_6H_7O_2N$, *Maleïnsäureäthylimid.* Aus dem Monoamid beim Erhitzen.



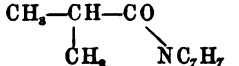
Schmelzpunkt 46,5°. A. Piutti und E. Giustiniani[4]). — $C_8H_9O_2N$, *Methylbenzhydroximsäuren.*



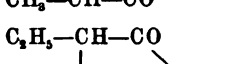
Aufser der Antiform, Schmelzpunkt 64°, und der Synform, Schmelzpunkt 44°, existirt noch eine dritte Form, Schmelzpunkt 101° (Lossen), welche enorm leicht aus der Antiform entsteht. Beide Formen (64° und 101°) geben identische Derivate (Benzoyl-, Dinitrophenyläther). Das Molekulargewicht der Form 101° ist das einfache. A. Werner glaubt, dafs eine Art „physikalischer Isomerie" (auf den festen Zustand beschränkte Polymerie) vorliegt. Configurationsbestimmungen und Derivate. A. Werner[5]) und J. Subak[6]). — $C_{10}H_{11}O_2N$, *Propionantibenzoylaldoxim.*



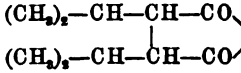
Dickes Oel, Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff: Propionitril und Benzoylchlorid bezw. Benzoësäure. G. Minunni und D. Vassallo[7]). — $C_{14}H_{17}O_2N$, *sym.* $\alpha\alpha_1$-*Dimethylglutarsäure-p-Tolile.*



Monomolekulares, Schmelzpunkt 120°; dimolekulares, Schmelzpunkt 237°. Alkoholisches Kali spaltet nur das erstere. K. Auwers[8]). — $C_{16}H_{21}O_2N$, *Diäthylglutarsäure-p-Tolil.*



a) Monomolekulares, Schmelzpunkt 76 bis 82°; b) dimolekulares, Schmelzpunkt 176 bis 178°. K. Auwers[9]). — $C_{18}H_{21}O_2N$, *sym.-Diisopropylbernsteinsäureanil.*

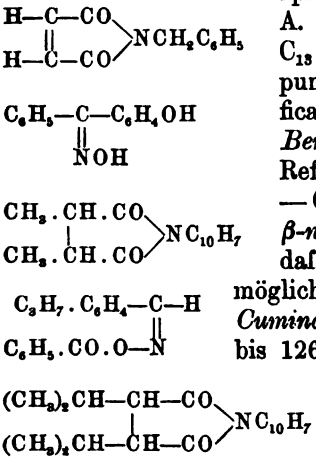


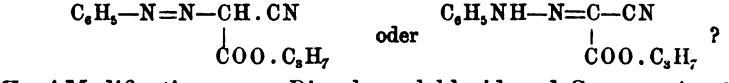
Schmelzpunkt 95 bis 96°. K. Auwers und F. Schlosser[10]). *p-Tolil.* Schmelz-

[1]) Ann. Chem. 292, 173. — [2]) Ber. 29, 2904. — [3]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 431, 435. — [4]) Daselbst, S. 438. — [5]) Ber. 29, 1150—1153. — [6]) Daselbst, S. 1153. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 464. — [8]) Ann. Chem. 292, 201. — [9]) Daselbst, S. 209. — [10]) Daselbst, S. 173.

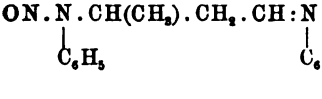
Digitized by Google

punkt 113 bis 115°. — $C_{11}H_9O_2N$, *Maleïnsäurebenzylimid.* Schmelzpunkt 67,5°. a) Aus Maleïnsäuremonobenzylamid, b) aus saurem, äpfelsaurem Benzylamin beim Destilliren. A. Piutti und E. Giustiniani[1]). — $C_{13}H_{11}O_2N$, *o-Benzoylphenoloxim.* Schmelzpunkt 133 bis 134°. Nur in einer Modification erhalten. P. Cohn[2]). — $C_{14}H_{11}O_2N$, *Benzilmonoxime.* $C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_5$. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[3]). — $C_{16}H_{15}O_2N$, *sym.-Dimethylbernsteinsäure-β-naphtil.* K. Auwers[4]) weist darauf hin, dafs die Verbindung (Schmelzpunkt 220°) möglicher Weise dimolekular ist. — $C_{17}H_{17}O_2N$, *Cuminantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 125 bis 126°. Spaltung in Cumonitril und Benzoësäure. G. Minunni und D. Vassallo[5]). — $C_{20}H_{23}O_2N$, *sym.-Diisopropylbernsteinsäure-β-naphtil.* Schmelzpunkt 126°. K. Auwers und F. Schlosser[6]). — $C_7H_7O_2N_3$, *Nitroformaldehydhydrazone.* $NO_2.CH_2—N=N—C_6H_5$ oder $NO_2.CH=N—NHC_6H_5$. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[7]). — $C_{12}H_{13}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigsäurepropylester.*





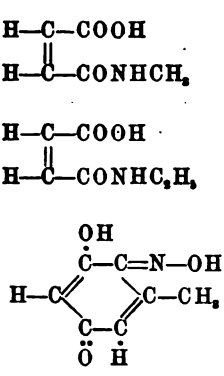
Zwei Modificationen aus Diazobenzolchlorid und Cyanpropionsäurepropylester: α) Schmelzpunkt 78 bis 80°; β) Schmelzpunkt 102 bis 103°. — $C_{13}H_{15}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigsäurebutylester.* α) Schmelzpunkt 118 bis 120°; β) Schmelzpunkt 98 bis 101°. — $C_{14}H_{17}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigsäureamylester.* α) Schmelzpunkt 77 bis 78°; β) Schmelzpunkt 57 bis 59°. G. Favrel[8]). — $C_{16}H_{16}O_2N_4$, *Dinitrosodiäthylidendianiline.* a) Schmelzpunkt 120°; lange, gerade abgeschnittene, zu Blättchen vereinigte Prismen; b) Schmelzpunkt 161°, beiderseits zugespitzte, vereinzelt liegende prismatische Krystalle. A. Eibner[9]) hält die Körper für stereoisomer und erblickt darin einen neuen Beweis für die Stereoisomerie

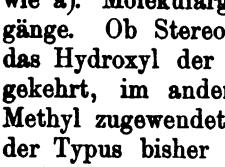


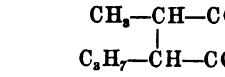
[1]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 439. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 109. — [3]) Ber. 29, 2904. — [4]) Ann. Chem. 292, 198. — [5]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 459. — [6]) Daselbst, S. 174. — [7]) Ber. 29, 2904. — [8]) Compt. rend. 122, 844. — [9]) Ber. 29, 2977.

Digitized by Google

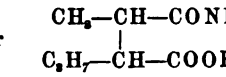
der beiden Aethylidenaniline, aus welchen die Nitrosoproducte entstehen. Die Umlagerung von a) in b) beim Erhitzen gelingt nicht so leicht, wie bei den Basen. W. v. Miller und J. Plöchl[1]). — $C_5H_7O_3N$, *Maleïnsäuremonomethylamid.* Schmelzpunkt 149°, aus Maleïnsäureanhydrid und Methylamin. A. Piutti und E. Giustiniani[2]). — $C_6H_9O_3N$, *Maleïnsäuremonoäthylamid.* Schmelzpunkt 126°, aus Maleïnsäureanhydrid und Aethylamin. A. Piutti und E. Giustiniani[3]). — $C_7H_7O_3N$, *Protocatechualdoxim.* Schmelzpunkt 149 bis 151°. Nur in einer Form erhalten. R. Wegscheider[4]). — $C_7H_7O_3N$, *Mononitrosoorcin = Oxytoluchinonoxim.* Zwei Modificationen: a) gelbe Prismen und Kreuze (stabil), Schmelzpunkt ungenau, bräunen sich bei 157, 158, 162°, schmelzen und verpuffen zuweilen; b) dunkelrothe Krystalle, werden bei 100 bis 111° gelb, verhalten sich dann, weiter erhitzt, wie a). Molekulargewicht bei beiden einfach. Darstellung, Uebergänge. Ob Stereoisomerie vorliegt in dem Sinne, dafs einmal das Hydroxyl der Oximidogruppe dem Hydroxyl des Kernes zugekehrt, im anderen Falle von diesem abgewendet und dem Methyl zugewendet ist, läfst der Autor noch unentschieden, da der Typus bisher nicht verallgemeinert erscheint und vorläufig auch isomere Derivate fehlen. F. Henrich[5]). Vergl. hierüber F. Kehrmann[6]). — $C_{15}H_{23}NO_3$, *Diäthylglutaranilsäure.* Schmelzpunkt 133 bis 134°. Aus dem Anhydrid. K. Auwers[7]). — $C_{14}H_{19}O_3N$, *Methylisopropylbernsteinsäuremonoanilide.* Trans: Schmelzpunkt 160°;







oder



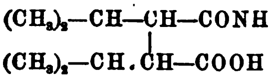
cis: Schmelzpunkt 153°. Aus den Anhydriden mit Anilin. (Vergl. die Anhydride $C_3H_{12}O_3$.) Erhitzt geben beide Modificationen dasselbe *Anil.* Schmelzpunkt 85°. W. H. Bentley, W. H. Perkin jun., J. F. Thorpe[8]). — $C_{15}H_{23}NO_3$, *Diäthylglutar-p-tolilsäure.* Schmelzpunkt 179 bis 180°. Aus dem Anhydrid, giebt bei der

---

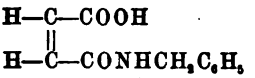
[1]) Ber. 27, 1299. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 433. — [3]) Daselbst, S. 436. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 252. — [5]) Ber. 29, 989—993. — [6]) Daselbst, S. 1427. — [7]) Ann. Chem. 292, 209. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 282.

Digitized by Google

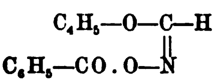
Verseifung beide Säuren. K. Auwers[1]. — $C_{16}H_{23}O_3N$, *sym.-Diisopropylbernsteinanilsäure.* Schmelzpunkt 179 bis 180°. K. Auwers und F. Schlosser[2]. — $C_{17}H_{25}O_3N$, *Paratolilsäure* der Vorigen. Schmelzpunkt 172 bis 173° —



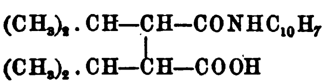
$C_{11}H_{11}O_3N$, *Maleïnsäuremonobenzylamid.* Schmelzpunkt 138°, aus Maleïnsäureanhydrid und Benzylamin. A. Piutti und E. Giustiniani[3]. —



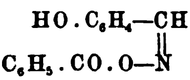
$C_{12}H_{11}O_3N$, *Furfurantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 138 bis 138,5°. Spaltung in Benzoësäure und in Furfuronitril. G. Minunni und D. Vassallo[4]. —



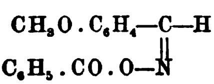
$C_{20}H_{25}O_3N$, *sym.-Diisopropylbernstein-β-naphtilsäure.* Schmelzpunkt 164°. K. Auwers und F. Schlosser[5]. —



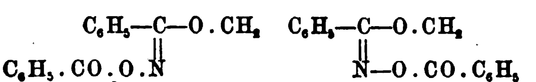
$C_{14}H_{11}O_3N$, *Salicylantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 114,5 bis 115°. Spaltung in Salicylsäurenitril und Benzoësäure. G. Minunni und D. Vassallo[6]. —



$C_{15}H_{13}O_3N$, *Anisantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 109 bis 110°. Spaltung in Anissäurenitril und Benzoësäure[7]. —

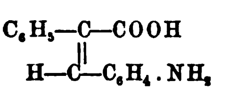


$C_{15}H_{13}O_3N$, *Methylbenzhydroximsäurebenzoylester.* a) Syn. Schmelzpunkt 53°. b) Anti. Schmelzpunkt 54°. Darstellung, Eigenschaften. A. Werner u. A. J. Subak[8]. —



Syn. Anti.

$C_{15}H_{13}O_3N$, *α-Phenyl-o-amidozimmtsäure.* a) gelbe, schmale Stäbchen, Schmelzpunkt 185 bis 186°, aus der Nitrosäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak. b) farblose, glänzende Blättchen; aus a) beim Umkrystallisiren, sowie durch Lichtwirkung. Schwer löslich. Geht bei circa 150° wieder in a) über. Aus organischen Lösungsmitteln werden oft beide neben einander erhalten. R. Pschorr[9]. —



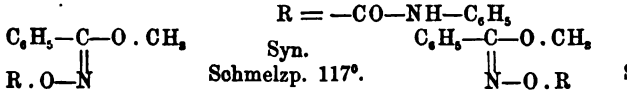
$C_2H_4O_3N_2$, *Hydroxyloxamid und Oxalenmonoamidoxim.* A. F. Hollemannn[10]) vergleicht die Eigenschaften des

---

[1]) Ann. Chem. 292, 208. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 173. — [3]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 439. — [4]) Daselbst, S. 463. — [5]) Ann. Chem. 292, 174. — [6]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 462. — [7]) Daselbst, S. 461. — [8]) Ber. 29, 1155, 1158. — [9]) Daselbst, S. 498. — [10]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 15, 148—156.

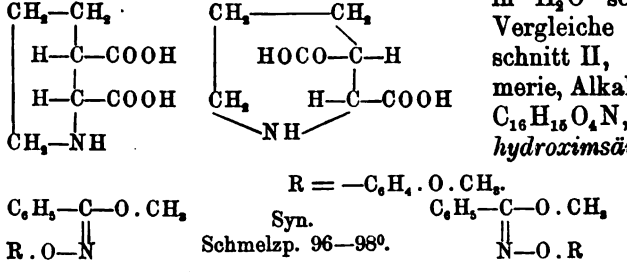
Digitized by Google

Hydroxyloxamids und des Oxalenmonoamidoxims und entscheidet sich dafür, diese Isomeren im Sinne der gezeichneten Typen als Syn- und Antirepräsentanten zu unterscheiden. Obwohl die gegenseitige Umwandlung nicht geglückt ist, läfst sich die Raumisomerie doch durch die Zersetzungsproducte motiviren. — $C_7H_6O_3N_2$, *p-Diazophenolcarbonsäure*. Dikaliumsalz: braune, nicht kuppelnde Krystalle. Antiform: A. Hantzsch und W. B. Davidson[1]). — $C_{13}H_{14}O_3N_2$, *Methylbenzhydroximsäurecarbanilid*. Darstellung, Eigenschaften.



A. Werner u. J. Subak[2]). — $C_6H_5O_3N_3$, *Nitroisodiazobenzolhydroxyd*. $C_6H_4(NO_2)N_2OH$. Analysen der Para-Nitroisoverbindung, des Na-Salzes (+ 2 HO), des Ag-Salzes. Verhalten des Na-Salzes. Einwirkung von Benzaldehydmethylphenylhydrazon auf das Hydroxyd. E. Bamberger[3]). — $C_6H_9O_4N$, *Isonitrosoacetessigsäureäthylester*.

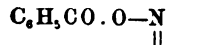
Einwirkung von Natriumnitrit; Chlorwasserstoff; Brom. M. Jovitschitsch[4]). — $C_7H_{11}O_4N$, *Hexahydrochinolinsäuren*. cis: Schmelzpunkt 227°, in H_2O leichter löslich. trans: Schmelzpunkt 253°, in H_2O schwer löslich. Vergleiche oben, Abschnitt II, Optische Isomerie, Alkaloidgruppe. — $C_{16}H_{15}O_4N$, *Methylbenzhydroximsäureanisylester*.



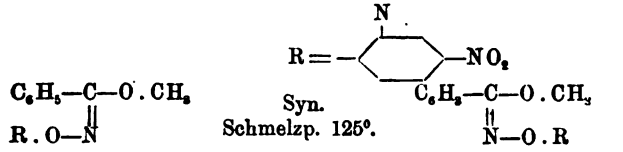
A. Werner und J. Subak[5]). — $C_{14}H_{10}O_4N_2$, *m-Nitrobenzantibenzoylaldoxim*. Schmelzpunkt 161°. Spaltung in Benzoësäure und

[1]) Ber. 29, 1533. — [2]) Daselbst, S. 1157, 1160. — [3]) Daselbst, S. 1383—1385. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 221. — [5]) Ber. 29, 1159 ff.

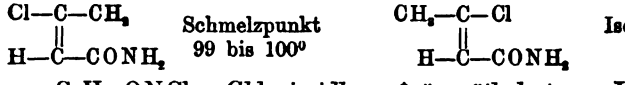
Digitized by Google



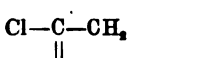
m-Nitrobenzonitril. G. Minunni und D. Vassallo[1]). — $C_{14}H_{11}O_6N_3$, *Methylbenzhydroximsäuredinitrophenyläther.* Darstellung, Eigenschaften. A. Werner und J. Subak[2]).



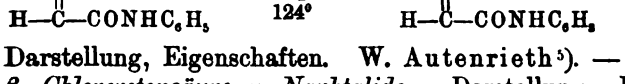
13. **Bestandtheile: C, H, O, N, Cl.** C_4H_4ONCl, *β-Chlorcrotonsäureamide.* Darstellung, Eigenschaften. W. Autenrieth[3]).



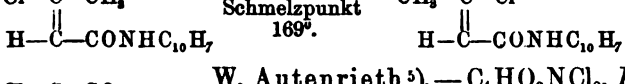
— $C_9H_{10}ONCl$, *Chlorimidbenzoësäureäthylester.* J. Stieglitz[4]) hat zwar keine Isomeren dieses Typus aufgefunden, schliefst aber aus dem Verhalten, dafs die isolirte Verbindung (Oel, Siedepunkt 130 bis 133° bei 16 mm) der „Anti-Form" möglicher Weise entspreche.

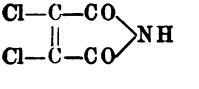


— $C_{10}H_{10}ONCl$, *β-Chlorcrotonsäureanilide.*

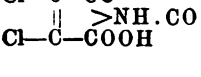


Darstellung, Eigenschaften. W. Autenrieth[5]). — $C_{14}H_{12}ONCl$, *β-Chlorcrotonsäure-α-Naphtalide.* Darstellung, Eigenschaften.





W. Autenrieth[5]). — $C_4HO_2NCl_2$, *Dichlormaleïnsäureïmid.* Schmelzpunkt 179°. Aus der Dichlormaleïnursäure beim Erhitzen. F. L. Dunlap[6]).

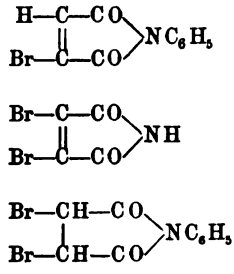


— $C_5H_4O_4N_2Cl_2$, *Dichlormaleïnursäure.* Aus Dichlormaleïnsäureanhydrid und Harnstoff. Schmelzpunkt 158°. Geht beim Erhitzen in das Imid über (s. d.). F. L. Dunlap[7]).

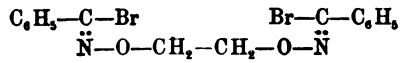
14. **Bestandtheile: C, H, O, N, Br.** $C_{10}H_6O_2NBr$, *Bromaleïnanil.* Schmelzpunkt 159 bis 160°. Aus Dibromsuccinanil-

[1]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 458. — [2]) Ber. 29, 1156 ff. — [3]) Daselbst, S. 1665—1670. — [4]) Americ. chem. J. 18, 751—761. — [5]) Ber. 29, 1665—1670. — [6]) Americ. chem. J. 18, 334. — [7]) Daselbst, S. 333.

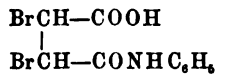
Digitized by Google



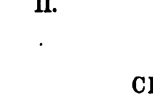
säure (s. d.). K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[1]). — $C_{11}H_3BrNO_2$, Schmelzpunkt 144,5°[1]). — $C_4HO_2NBr_2$, *Dibrommaleïnsäureimid.* Schmelzpunkt 221°. Aus Dibrommaleïnursäure beim Erhitzen, oder aus Dibrommaleïnsäureanhydrid mit Harnstoff. F. L. Dunlap[2]). — $C_{10}H_7O_2NBr_2$, *Dibromsuccinanil.* Schmelzpunkt 177°. Aus der Anilsäure (s. d.). Ob identisch oder isomer mit dem von Anschütz und Wirth[3]) aus Maleïnanil und Brom dargestellten, Schmelzpunkt 158 bis 159°, bleibt unentschieden. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[4]). — $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$, *Benzenylbromoximäthyläther.* Zwei Modi-



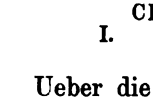
ficationen. a) Schmelzpunkt 100°, dünne, seidenglänzende Nadeln; b) Schmelzpunkt 81 bis 82°, Nadeln. b) Aus a), wenn es längere Zeit mit Wasser in Berührung ist. Bei den entsprechenden Derivaten, welche statt Brom NH_2,Cl oder O–C_2H_5 enthalten, ist keine Isomerie beobachtet worden. A. Werner und



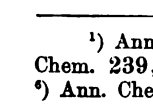
A. Gemeseus[5]) — $C_{10}H_9O_3NBr$, *Dibromsuccinanilsäure.* Schmelzpunkt 144 bis 145°. Aus Isodibrombernsteinsäureanhydrid und Anilin. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[6]). — $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$, *Dibromsuccin-p-Tolilsäure.* Schmelzpunkt 153°. Siehe die vorige Verbindung. — $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$, *Citradibrombrenzweinanilsäure.* Schmelzpunkt 146°. — $C_{12}H_{13}O_3NBr_2$, *Citradibrombrenzwein-p-Tolilsäure.* Schmelzpunkt 152°[7]). — $C_6H_3O_4NBr$, *Monobromisonitrosoacetylessigsäureäthylester.* Ueber die Anti (I) und Syn (II) -Formen der Isomeren vergl. M. Jovitschitsch[8]). — $C_6H_7O_4NBr_2$, *Dibromisonitrosoacetessigsäureäthylester.*



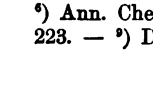
I.



II.



I.



II.

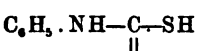
Ueber die Anti (I) und Syn (II) -Form: M. Jovitschitsch[9]). —

[1]) Ann. Chem. 292, 234, 235. — [2]) Americ. chem. J. 18, 335. — [3]) Ann. Chem. 239, 143. — [4]) Daselbst 292, 233. — [5]) Ber. 29, 1161—1164. — [6]) Ann. Chem. 292, 233. — [7]) Daselbst, S. 234. — [8]) Bull. soc. chim. 15. 223. — [9]) Daselbst, S. 225.

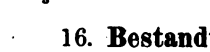
Digitized by Google

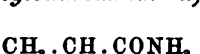
$C_5H_4O_4N_2Br_2$, *Dibrommaleïnursäure.* Schmelzpunkt 191°. Aus Dibrommaleïnsäureanhydrid und Harnstoff. F. L. Dunlap[1]).

15. **Bestandtheile: C, H, S, N.** $C_8H_{11}SN_3$, *Methylphenylthiosemicarbazid.* W. Marckwald und E. Sedlaczek[2]) erachteten es für wahrscheinlich, dafs diesem Körper die gezeichnete Antiform zukommt, da die Reactionen andere sind als bei den aromatischen Hydrazinen, welche in der Synform reagiren können.

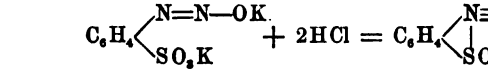


16. **Bestandtheile: C, H, O, S, N.** $C_6H_{12}O_2SN_2$, *Thiodilactylsäureamid.* a) aus der Säure (s. $C_6H_{10}O_4S$) vom Schmelzpunkt 125° mittelst des Chlorids. Lange, asbestartige Nadeln. b) aus der Säure vom Schmelzpunkt 108°: Kurze, durchsichtige Prismen mit stark gekrümmten Flächen. Löslichkeit. J. M. Lovén[3]). — $C_{14}H_{13}O_4SN$, *Methylbenzhydroximsäurebenzolsulfonester.* Anti: Schmelzpunkt 72°. Die Synform der Säure liefert keine Ester, sondern giebt mit $C_6H_5.SO_2Cl$ die Beckmann'sche Umlagerung. A. Werner und J. Subak[4]). — $C_6H_6O_4SN_2$, *o-Diazobenzolsulfonsäure.*





$NaO.SO_2.C_6H_4.N{=}N{-}ONa$, Syn-Natriumsalz: sehr kleine weifse Nädelchen. Syn- und Anti-Kaliumsalz mit je $^1/_2 H_2O$: Syn: gelblicher, schwerer, sandiger Niederschlag; Anti: moosartig gruppirte Nädelchen von schwach gelblicher Farbe. Salzsäure wandelt das Synsalz mit unmefsbarer, das Antisalz mit mefsbarer Geschwindigkeit in die Diazoniumsulfosäure zurück:

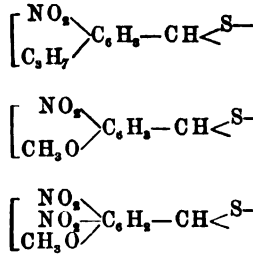


D. Gerilowski[5]). Elektrische Leitfähigkeit der Natriumsalze. D. Gerilowski und A. Hantzsch[6]). Verhalten des Synsalzes ($+ 4H_2O$): A. Hantzsch und D. Gerilowski[7]); $C_6H_5O_4SN_2K$.

[1]) Americ. chem. J. 18, 335. — [2]) Ber. 29, 2920. — [3]) Daselbst, S. 1134—1135. — [4]) Daselbst, S. 1156—1161. — [5]) Daselbst, 1075—1078. — [6]) Daselbst, S. 744—755. — [7]) Daselbst, S. 1064.

Digitized by Google

Primäres isodiazosulfosaures Kalium: $HON_2.C_6H_4SO_2OK$. Dasselbe bindet 1 Mol. H_2O. Eigenschaften des Disilbersalzes. E. Bamberger[1]). — $C_6H_5O_5SN_3$, *p-Nitrodiazobenzolsulfonsäure.* $NO_2.C_6H_4N_2SO_3K$. E. Bamberger und E. Kraus[2]) erhielten drei (?) Kaliumsalze: a) orangerothe, glänzende, schwere Prismen, b) atlasglänzende, hell goldgelbe leichte Blättchen oder ganz flache Nadeln. Diese beiden in einander verwandelbaren Formen sollen dem stabilen Diazosalze entsprechen. Eine dritte Form (labil): prächtig glänzende, orangegefärbte Kryställchen, leicht verharzend oder verpuffend, konnte nicht analysirt werden. Unter Wasser geht diese mit Phenolen sofort kuppelnde Form in a) über. Darstellung, Eigenschaften etc. — $C_{30}H_{33}O_6S_3N_3$, *Trithionitrocuminaldehyd.* Meta: β = trans, Schmelzpunkt 118°. E. Wörner[3]). — $C_{24}H_{21}O_9S_3N_3$, Trithionitroanisaldehyd. Meta: β = trans, Schmelzpunkt 108°. E. Wörner[3]). — $C_{24}H_{18}O_{15}S_3N_6$, Trithiodinitroanisaldehyd. β = trans, Schmelzpunkt 188°. E. Wörner[4]).



17. **Bestandtheile: C, O, Metalle.** Die Salze organischer Säuren mit nur einem Metall sind bei den Säuren aufgeführt. — $(C_2H_3O_2)_7(UO_2)_3NaR$; Urandoppelacetate R = Cu, Co, Ni, Zn. Kupfersalz bei 93,8° aus der pseudohexagonalen Form in die hexagonale verwandelt, Nickelsalz bei 88,8°; Kobaltsalz 73 bis 73,1°; Zinksalz 95°. W. Schwarz[5]). — $Pt(COO)_4K.2H_2O$. Platosooxalate. A. Werner hatte für die dunklen und hellen Modificationen Stereoisomerie angenommen, Söderbaum aber darauf hingewiesen, dafs die Verschiedenheit der Salze auch nach dem durch Erhitzen erfolgten Entwässern bestehen bleibt und sie als Polymere aufgefafst. Nunmehr weist A. Werner[6]) nach, dafs diese Modificationen überhaupt nicht isomer sind.

18. **Anorganische Isomerie.** a) *Elemente:* Da neuerdings auch die allotropen Modificationen der Elemente Gegenstand theoretischer Speculationen geworden sind, manche als „physikalische", manche als „chemische" Isomerie aufgefafst werden, so seien zum Schlufs dieselben als Ergänzung zu dem im Handbuch

---

[1]) Ber. 29, 1886. — [2]) Daselbst, S. 1829—1835. — [3]) Daselbst, S. 157. — [4]) Daselbst, S. 158. — [5]) Zeitschr. Krystall. 25, 614 (Ref.). — [6]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 51.

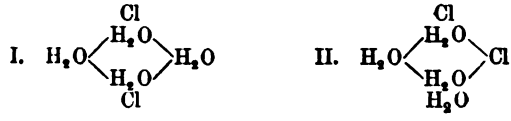
Digitized by Google

der Stereochemie aufgeführten Beispiele von Polymorphie[1]) hier zusammengestellt, wobei als Literaturquellen „Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie", Arzruni, „Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung" in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie III. 1, und Brauns, „Chemische Mineralogie", nachzusehen sind. Die Elemente sind nach dem periodischen System geordnet: I. **Natrium**: 1. Würfel, 2. quadratische Octaëder. II. **Zink**: 1. hexagonale Pyramiden, 2. regelmäfsige sechsseitige Säulen, 3. rhombische Prismen, 4. Pentagonaldodekaëder, 5. hexagonale Prismen, 6. Rhomboëder. III. **Bor**: 1. amorph, 2. schwarze, diamantglänzende Blättchen, 3. farblos bis hellgelb, quadratisch (?). IV. **Kohlenstoff**: 1. Diamant, 2. Graphit, 3. Graphitit, 4. amorph. **Silicium**: 1. krystallisirt (diamantförmig), 2. amorph, 3. graphitförmig (?). **Zirkonium**: 1. krystallisirt (monoklin?), 2. graphitförmig, 3. amorph. **Zinn**: 1. quadratisch, spec. Gew. 7,0, 2. regulär (?), spec. Gew. 7,3, 3. grau, spec. Gew. 5,8. **Blei**: 1. reguläre Octaëder, 2. monoklin (?). V. **Phosphor**: 1. farblos, octaëdrisch, 2. roth, amorph, 3. krystallisirt (rothe Warzen), metallisch, 4. schwarz, 5. (?) Schmelzpunkt + 3,3° (Houston und Thompson). **Arsen**: 1. Rhomboëder, 2. monoklin (?), Arsenolamprit, 3. regulär (?) „Arsenspiegel", 4. amorphe Modificationen. **Antimon**: 1. rhomboëdrisch, Schmelzpunkt 440°, 2. amorph (?), Schmelzpunkt 614°. VI. **Schwefel**: 1. rhombisch, 2. monoklin, Habitus prismatisch, 3. monoklin, Habitus tafelig, 4. monoklin (?), Habitus hexagonal-tafelig, 5. hexagonal-rhomboëdrisch, 6. hexagonal, metallglänzend, aufserdem Unterschiede in der Löslichkeit. W. R. Orndorff und G. L. Terrasse[2]) fanden das Molekulargewicht der orthorhombischen und der monoklinen Modification des Schwefels zu 288. Dies entspricht der Molekularformel mit neun Atomen. Die erstere Modification wurde in Schwefelkohlenstoff, die letztere in Benzol- und Toluollösung nach der Siedepunktsmethode bestimmt. Aus den Lösungen krystallisirte nur je eine Modification. Danach müssen diese allotropen Modificationen als isomere bezeichnet werden. VII. **Selen**: 1. roth, monoklin, Habitus hexagonal-tafelig, 2. halbmetallisch, monoklin, Habitus kurz prismatisch, 3. metallisch, rhomboëdrisch, 4. colloidal in Wasser löslich. VIII. **Eisen**: allotropische Verwandlungen. G. Charpy[3]). **Palladium**: 1. regulär, 2. Allopalladium, rhombo-

[1]) Bischoff und Walden, Handbuch der Stereochemie. Frankfurt, H. Bechhold, 1894. S. 624—632. — [2]) Americ. chem. J. 18, 206. — [3]) Compt. rend. 118, 418.

Digitized by Google

ëdrisch. **Osmium** (?), **Iridium** (?). **Kupfer:** 1. regulär, 2. Moorkupfer, 3. pulverförmig, 4. allotrop. **Silber:** 1. regulär, 2. drei (?) allotrope. **Gold:** 1. tesseral, 2. polymorphe Modificationen von E. Petersen[1]). — b) *Verbindungen:* I. **Oxyde.** H_2O. Ueber die Dimorphie des *Eises* machte H. P. Barendbrecht[2]) eine vorläufige Mittheilung. Es handelt sich um die neben der bekannten hexagonalen Form vermuthete *reguläre*, die schon 1844 von Schumacher erwähnt wurde. — Discussionen der Beobachtungen, welche für eine Dimorphie des Eises sprechen: H. P. Barendbrecht[3]) HgO. *Quecksilberoxyd.* Isomere Zustände. Thermochemisches: R. Varet[4]). II. **Sulfide.** HgS. *Quecksilbersulfid.* Thermochemisches über die isomeren Zustände[4]). III. **Halogenverbindungen.** ClK. *Chlorkalium.* Beobachtungen über Dimorphie in derselben Abtheilung des regulären Systems. L. Wulff[5]). — $CaCl_2 . 4H_2O$. *Chlorcalcium.* F. Reizenstein[6]) äufsert sich dahin, dafs die stabile α-Modification dem Octaëdermodell I, die leichter lösliche β-Verbindung dem Modell II entsprechen könne:



AgJ. *Jodsilber.* Umwandlungstemperatur beim Erwärmen 146,9°, beim Abkühlen 145,4°. W. Schwarz[7]). — HgJ_2. *Quecksilberjodid.* Umwandlungstemperatur 126,3°; Umwandlungswärme 1,1516 Cal.

Specifische Wärme des rothen zwischen 22 und 131°: 0,0422
„ „ „ gelben 0,0413.

Eine Drucksteigerung von 100 Atmosphären würde die Umwandlungstemperatur nur um 1,1° erhöhen. W. Schwarz[7]). IV. **Nitrate.** NO_3NH_4. *Ammoniumnitrat.* Umwandlungstemperatur: erste zur zweiten rhombischen Form 32,4°, diese zur rhomboëdrischen 82,8°, diese zur regulären 125,6°. Angabe über Löslichkeitsänderungen: W. Schwarz[7]). Theoretisches: A. E. Tutton[8]). NO_3K. *Kaliumnitrat.* Umwandlungstemperatur 129,5°. Die Rückverwandlung der rhomboëdrischen Modification tritt während des Abkühlens erst bei 121,5° ein. W. Schwarz[7]). NO_3Rb. *Rubidiumnitrat.* Die schwache positive Doppelbrechung zeigenden hexagonalen Prismen werden bei 161,4° einfach und zwischen 218,9° bis 219,3° wieder

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8, 618. — [2]) Daselbst 11, 455. — [3]) Daselbst 20, 240. — [4]) Ann. chim. phys. 8, 101. — [5]) Zeitschr. Kryst. 25, 622 (Ref.). — [6]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 262. — [7]) Zeitschr. Kryst. 25, 613 (Ref.). — [8]) Daselbst 27, 267.

Digitized by Google

doppeltbrechend. W. Schwarz[1]). NO_3Ag. *Silbernitrat.* Die aus dem Schmelzfluſs erhaltenen rhomboëdrischen Krystalle gehen bei gewöhnlicher Temperatur in die optisch zweiaxigen über. Letztere zwischen 159,2 und 159,7° in die erstere zurück. W. Schwarz[1]). V. **Jodat.** $Ca_2J_2O_6 + 6H_2O$. *Calciumjodat.* Zwei rhombische Modificationen wurden von A. S. Eakle näher untersucht[2]). VI. **Borat.** $B_{16}O_{30}Cl_2Mg_7$. *Boracit.* Umwandlungstemperatur der einen Modification in die andere 265,2°. W. Schwarz[3]). VII. **Silicate.** $FeSiO_3$. 1. *Hypersthen.* $(Fe,Mg)SiO_3$, rhombisch, 2. monoklin oder triklin vergl. R. Brauns, Chemische Mineralogie[4]); $H_2(Mg,Fe)_{19}Si_8O_{34}F_4$. 1. Humit, rhombisch, 2. Klinohumit, monoklin, 3. Chondrodit, monoklin. Vergl. R. Brauns, Chemische Mineralogie[5]).

IV. Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen

von **C. A. Bischoff.**

Die im Folgenden gegebene Uebersicht über die Ringschliefsungen und Ringsprengungen ist nach demselben System gegliedert, wie im „Handbuch der Stereochemie von Bischoff und Walden". Naturgemäfs sind nur jene Reactionen ausführlicher besprochen, welche, durch Zahlenangaben illustrirt, stereochemische Beziehungen deutlicher erkennen lassen.

---

1. Ringsysteme.

A. Anorganische homocyklische.

Sprengung des Azidringes durch Säurehydrazide. Th. Curtius und T. J. Hofmann[6]).

Säureazide der Iso- und Terephtalsäure. Aus den Chlorhydraten der Hydrazide mit Nitril. E. Davidis[7]).

Discussion dieses Ringes für die Constitution der Trijodwasserstoffsäure. F. W. Schmidt[8]).

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **27**, 614. — [2]) Daselbst **26**, 581. — [3]) Daselbst **25**, 614 (Ref.). — [4]) Daselbst, S. 173. — [5]) Daselbst, S. 174. — [6]) J. pr. Chem. **53**, 515. — [7]) Daselbst **54**, 69. — [8]) Zeitschr. anorgan. Chem. **10**, 412.

Digitized by Google

B. Anorganische heterocyklische.

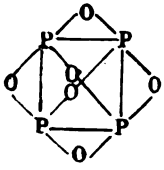
Discussion der cyklischen Formen für Trimetaphosphiminsäure. H. N. Stokes[1]).

o-Azoxybenzoësäure aus Oxyindolcarbonsäure und Permanganat. A. Reissert[2]).

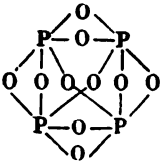
m-Diamidoazoxybenzol aus m-Nitranilin. R. Meldola und E. R. Andrews[3]).

Speculationen über die Diazoxygruppe. A. Hantzsch[4]).

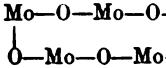
Discussionen dieser Combinationen für die Dioxysalpetersäure. E. Mulder und J. Heringa[5]).



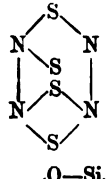
Formel für $P_4O_6 = 2P_2O_3$. W. A. Tilden und R. E. Barnett[6]).



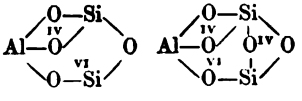
Formel für $P_4O_{10} = 2P_2O_5$[6]).



Discussion der Veränderungen des Molybdänoxyds. Ad. Vandenberghe[7]).



Discussion dieses Systems für den Schwefelstickstoff: R. Schenck[8]). — A. Andreocci[9]).



Discussion der Constitution des *Analcims*. C. Lepierre[10]).

Dieser Ring soll nach Athanasesco[11]) auch im Zinknitrat der Formel: $N_2O_5 . 4ZnO . 4H_2O$ enthalten sein.

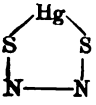
Diesen Ring nimmt Athanasesco[12]) im basischen Hexableinitrat: $N_2O_5 . 6PbO . H_2O$, an.

---

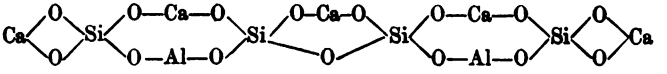
[1]) Americ. chem. J. 18, 633. — [2]) Ber. 29, 656. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 9. — [4]) Ann. Chem. 292, 354 ff. — [5]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 1–51. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 160. — [7]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 392. — [8]) Ann. Chem. 290, 174. — [9]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 255. — [10]) Bull. soc. chim. 15, 563. — [11]) Daselbst, S. 1081. — [12]) Daselbst, S. 1079.

Digitized by Google

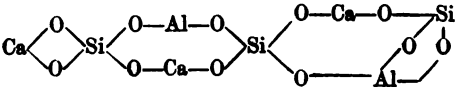
Discussion dieser Formel neben anderen für Dimetaphosphiminsäure. H. N. Stokes[1]).



Mercuriverbindung aus Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid. E. Bamberger und E. Kraus[2]).



Structurformel für fluorhaltige Vesuviane. P. Jannasch und P. Weingarten[3]).



Dieses System wird als ein Bestandtheil der Structur des Wiluits angenommen. P. Jannasch und P. Weingarten[4]).

C. Organische homocyklische Systeme[5]).

Methyltrimethylendicarbonsäureester aus Natriummalonester und Propylenbromid. R. Marburg[6]).

Vinyltrimethylen aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits und Zinkstaub. G. Gustavson[7]).

Sprengung des Trimethylens zu Propylen. S. Tanatar[8]).

Tetramethylen-1, 3-Dioxalylsäure aus Brenztraubensäure und Paraformaldehyd. O. Kaltwasser[9]).

Sprengung des Ringes bei der Oxydation der α-Pinonsäure. A. v. Baeyer[10]).

Betrachtungen über die Beständigkeit des Tetramethylenringes in Bezug auf die Spaltungen der Pinonsäure. A. v. Baeyer[11]). [Vergl. hierzu F. Tiemann und F. W. Semmler[12]).]

Kryoskopisches Verhalten des Cyclopentadiens. F. Garelli[13]).

---

[1]) Americ. chem. J. 18, 630. — [2]) Ber. 29, 280. — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 44. — [4]) Daselbst, S. 46, 48. — [5]) Die Punkte in den Schematen bedeuten Kohlenstoffatome. — [6]) Ann. Chem. 294, 114. — [7]) Compt. rend. 123, 244 und J. pr. Chem. 54, 97. — [8]) Ber. 29, 1297. — [9]) Daselbst, S. 2273. — [10]) Daselbst, S. 327. — [11]) Daselbst, S. 2784. — [12]) Daselbst, S. 3029. — [13]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 139.

Digitized by Google

Dimethylpentamethylenketon aus dimethyladipinsaurem Calcium. N. Zelinsky und M. Rudsky[1]).

Pentamethylenderivat aus Dimethyloctanonsäureester und Natrium. A. v. Baeyer[2]).

Diphenylhydroxycyklopentenon aus Benzil und Aceton. F. R. Japp und G. D. Lander[3]).

Dibromdiketo-R-pentene aus Dibromlävulinsäure und rauchender Schwefelsäure. L. Wolff[4]). Analog: Dichlorlävulinsäure[5]). Ebenda[6]): Sprengungen des Ringes durch Oxydation.

Triketopentamethylendicarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester und Oxalester. E. Rimini[7]).

Anhydroacetonbenzilcarbonsäure aus Benzil und Acetondicorbonsäure. F. R. Japp und G. D. Lander[8]).

Anhydrobenzillävulinsäure aus den Componenten mit alkoholischem Kali. F. R. Japp und T. S. Murray[9]).

Trimethylbenzol aus Aceton. A. Lucas[10]). [Vergl. hierzu A. Hantzsch[11]) und V. Meyer[12]).]

Methylhexamethylenketon aus α-Methylpimelinsäure und Kalk. N. Zelinsky und A. Generosow[13]).

1,2-Dimethyl-4,5-diphenylhexamethylen aus Diphenyloctandion. C. Harries und G. Eschenbach[14]).

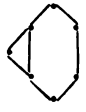
Triketohexamethylendicarbonsäureester aus Aceto-dicarbon- und Malonsäureester. E. Rimini[15]).

Condensationsproduct des Diäthylacetons. J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore[16]).

Isopulegol aus Citronellal. F. Tiemann und R. Schmidt[17]).

Oxydation des Quercits zu Malonsäure. H. Kiliani und J. Schäfer[18]).

Sprengung des Terpineolringes durch Oxydation. O. Wallach[19]).



Discussion dieser Combination für *Pinen*. A. v. Baeyer[20]) für *Pseudophenylessigsäure:* E. Buchner[21]).

---

[1]) Ber. 29, 404. — [2]) Daselbst, S. 28. — [3]) Chem. News 73, 253. — [4]) Ann. Chem. 294, 184. — [5]) Daselbst, S. 188. — [6]) Daselbst, S. 198, 201. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 376. — [8]) Chem. News 73, 254. — [9]) Daselbst. 74, 105. — [10]) Ber. 29, 953, 2884. — [11]) Daselbst, S. 958. — [12]) Daselbst. S. 2831. — [13]) Daselbst, S. 731. — [14]) Daselbst, S. 2123. — [15]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 378. — [16]) Chem. Soc. J. 69, 293. — [17]) Ber. 29, 913. — [18]) Daselbst, S. 1762. — [19]) Ann. Chem. 291, 346. — [20]) Ber. 29, 13, 15. — [21]) Daselbst, S. 108.

Digitized by Google

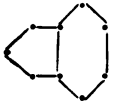
Pinen: O. Wallach [1]).

Discussion dieser Combination für das *Pinen:* A. v. Baeyer [2]) und E. Tiemann [3]).

Campher aus homocamphersaurem Calcium. J. Bredt und M. v. Rosenberg [4]). [Vergl. A. Haller [5]).]

Pinen: O. Wallach [6]).

Campher: A. v. Baeyer [7]) und F. Tiemann [8]).



Bromcarboxyldichlorketo*hydrinden*oxycarbonsäure aus der Bromdichlortriketohydro*naphtalin*carbonsäure. Th. Zincke und Br. Francke [9]).

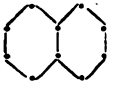
Ebenda: Spaltung des fünfgliederigen Ringes [10]).

Ferner Chlorderivate des Hydrindenringes.

Hydrinden und Indenderivate aus Dibrom-*o*-*Naphto*chinoncarbonsäure. Th. Zincke [11]).

Diketohydrindenderivat aus Methylbenzolphtalid. O. Blank [12]).

Reduction des Diphenylindons zu Triphenylpropan. — Ueberführung in Triphenylmilchsäure durch Kali. A. Dahl [13]).



Dibenzoylbernsteinestersäureanhydrid. J. Schmidt [14]).

Dimethylacetyldihydroxynaphtalin aus Diäthylaceton. J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore [15]).

Ionen aus Ionon. Constitutionsformeln. P. Barbier und L. Bouveault [16]).

Dibrom-o-naphtochinoncarbonsäure aus Bromprotocatechusäure. Th. Zincke [17]).

Dibromnaphtochinoncarbonsäure aus Bromprotocatechusäure und Salpetersäure. Th. Zincke und Br. Francke [18]).

Ebenda: Spaltungen des Ringes.

---

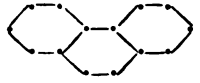
[1]) Ann. Chem. **291**, 363. — [2]) Ber. **29**, 13, 1924. — [3]) Daselbst, S. 127. — [4]) Bull. soc. chim. **15**, 137. — [5]) Daselbst, S. 324. — [6]) Ann. Chem. **291**, 364. — [7]) Ber. **29**, 15. — [8]) Daselbst, S. 122. — [9]) Ann. Chem. **293**, 142. — [10]) Daselbst, S. 147. — [11]) J. pr. Chem. **53**, 105. — [12]) Ber. **29**, 2377. — [13]) Daselbst, S. 2840—2841. — [14]) Ann. Chem. **293**, 119. — [15]) Chem. Soc. J. **69**, 293. — [16]) Bull. soc. chim. **15**, 1007. — [17]) J. pr. Chem. **53**, 100. — [18]) Ann. Chem. **293**, 120—175.

Digitized by Google

Oxydation des Ar-Tetrahydro-β-naphtylpiperidins zu Adipinsäure. W. Roth[1]).

Spaltung des 1,3-Dioxynaphtalins zu Essigsäure und o-Toluylsäure durch Natronlauge. P. Friedländer und H. Rüdt[2]).

Kryoskopisches Verhalten des Dicyklopentadiens. F. Garelli[3]).



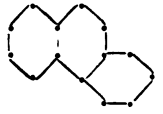
Kryoskopisches Verhalten des Fluorens. F. Garelli[4]).

Fluorenon aus o-Diazobenzophenonchlorid. C. Graebe und F. Ullmann[5]).

Methylhydrofluoren aus Benzylmethylhexanol. O. Wallach[6]).

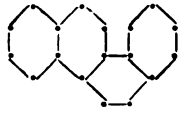
Hydroxyanthrachinonderivate aus m-Dioxybenzoësäure. E. Schunck und L. Marchlewski[7]).

Anthrachinoncarbonsäure aus Benzoylphtalsäure. C. Graebe und M. Leonhardt[8]).

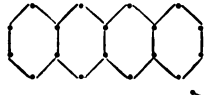


Phenanthrencarbonsäure aus α-Phenyl-o-diazozimmtsäure. R. Pschorr[9]).

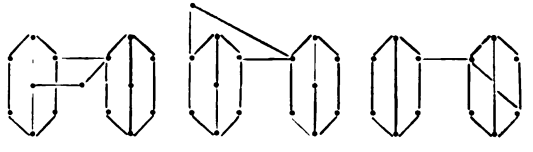
Anthracen aus o-Benzoylbenzoësäure beim Reduciren. F. Ullmann[10]).



Chrysoketon aus Naphtoylbenzoësäure. C. Graebe[11]).



Chinonderivat aus Dibenzoylbernsteinsäureester. J. Schmidt[12]).

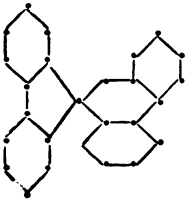


Discussion dieser Systeme für Derivate des Campherpinacons. E. Beckmann[13]).

---

[1]) Ber. 29, 1179. — [2]) Daselbst, S. 1611. — [3]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 141. — [4]) Daselbst, S. 142. — [5]) Ann. Chem. 291, 15. — [6]) Ber. 29, 2962. — [7]) Chem. Soc. J. 69, 68. — [8]) Ann. Chem. 290, 231. — [9]) Ber. 29, 496. — [10]) Ann. Chem. 291, 19. — [11]) Ber. 29, 826. — [12]) Ann. Chem. 293, 110. — [13]) Daselbst 292, 28 ff.

Digitized by Google



Tetraphenylenpinacolin aus Fluorenketon.
H. Klinger und C. Lonnes[1]).

D. Organische heterocyklische Systeme.

1. Ringglieder: C, O.

Dimethylglycidsäure aus Chloroxydimethylacrylsäure.
B. Prentice[2]).

M. Delacre[3]) hat aus Pinacolin mittelst Bromwasserstoff dasselbe Dibromderivat erhalten, welches Pinacon liefert. Danach hat man entweder anzunehmen, Pinacolin lagert sich in Pinacon um:

$$(CH_3)_3.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\text{——}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$$

oder Pinacolin (Siedepunkt 106°) ist symmetrisch:

$$(CH_3)_2\text{—}\underset{\diagdown O \diagup}{C\text{——}C}\text{—}(CH_3)_2\ ^{4)}.$$

Letztere Formel gehört aber dem von Eltekoff[5]) dargestellten Tetramethyläthylenoxyd (Siedepunkt 95 bis 96°) an.

Monolacton der Dioxyfumarsäure. Aus Dioxymaleïnsäure, Eisessig und Bromwasserstoff. H. J. H. Fenton[6]).

Benzoylaldehydoaldol aus Aldehyd, Natrium und Benzoylchlorid. P. C. Freer[7]).

Methyldihydrofurfurantricarbonsäureester aus Acetessigester und Chlorfumar- bezw. -maleïnsäureester.
S. Ruhemann und E. A. Tyler[8]).

Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureester aus Chlorfumarsäureester und Natriumbenzoylessigester.

Methylfurfurandicarbonsäureester aus Natriummethylacetessigester und Chlorfumarsäureester. S. Ruhemann und C. G. L. Wolf[9]).

---

[1]) Ber. 29, 2152. — [2]) Ann. Chem. 292, 282. — [3]) Compt. rend. 122, 1203. — [4]) Daselbst 123, 246. — [5]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 14, 391. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 561. — [7]) Amer. chem. J. 18, 557 und Ann. Chem. 293, 332. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 531. — [9]) Daselbst, S. 1384.

Digitized by Google

Analog: Dimethyldihydrofurfurandicarbonsäureester aus Chlorcrotonsäureester und Natriumacetessigsäureester. S. Ruhemann und C. G. L. Wolf[1]).

Sprengung des Furfurankerns der δ-Furfurallävulinsäure durch alkoholische Salzsäure. E. A. Kehrer und E. Hofacker[2]).

Aethyl-, Propyl-, Isopropylvalerolacton aus den entsprechenden Allylessigsäuren. E. Hjelt[3]).

Methylcarbocaprolactonsäure aus Allylmethylbernsteinsäure[4]).

Isocaprolacton aus β-Oxyisocapronsäure. L. Braun[5]).

Lacton des α, α, β-Trimethyl-β-hydroxyadipinsäuremonoäthylesters. W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe[6]).

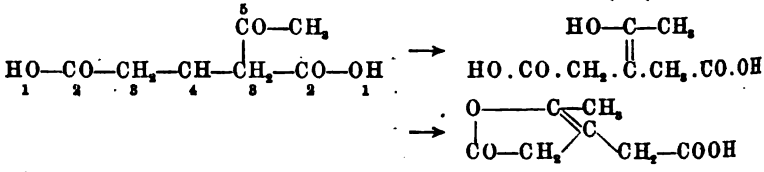
α-Methylbutyrolactoncarbonsäureester aus γ-Chlor- oder Bromäthylisobernsteinsäureester. R. Marburg[7]).

Lacton der βγ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure. Aus den Salzen der letzteren beim Ansäuern. F. R. Japp und G. D. Lander[8]).

Lacton der α-Dibenzoylbernsteinsäure. L. Knorr[9]).

Lacton aus α-Pinonsäure. A. v. Bayer[10]).

W. O. Emery[11]) beobachtete, dafs die β-Acetglutarsäure sich nicht rein erhalten liefs, da sie eine aufsergewöhnlich grofse Neigung zur Anhydridbildung zeigt. Dies dürfte wohl auf der räumlichen Collision der Hydroxylgruppen mit der Ketogruppe beruhen. Zur Vermeidung der Collisionen wird die Enolform erzeugt, aus welcher dann Wasser auftreten kann:



Der Wasseraustritt findet deswegen hier leichter statt als bei gewöhnlichen Lactonen, da zwei Carboxylgruppen in analogen Stellungen concurriren.

---

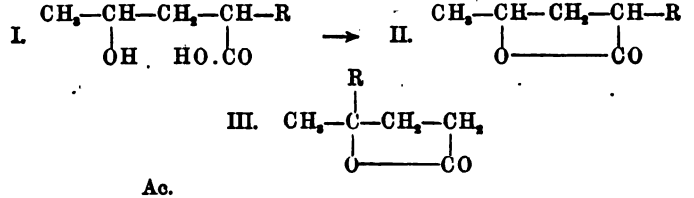
[1]) Chem. Soc. J. 69, 1392. — [2]) Ann. Chem. 294, 165. — [3]) Ber. 29, 1857. — [4]) Daselbst, S. 1860. — [5]) Monatsh. Chem. 17, 212. — [6]) Chem. News 74, 119. — [7]) Ann. Chem. 294, 104 ff. — [8]) Chem. News 73, 254. — [9]) Ann. Chem. 293, 85. — [10]) Ber. 29, 327. — [11]) J. pr. Chem. 53, 306.

Digitized by Google

Die entsprechende *β-Benzoyl*verbindung verhält sich anders [1]).

Sprengung des Lactonringes zu Desylessigsäure durch Reduction. E. Erlenmeyer jun. [2]).

E. Hjelt [3]) stellt folgende Reihe auf für die Geschwindigkeit, mit welcher Lactone (II) aus den Oxysäuren (I) entstehen:



	Ac.
R = H	0,0027
= i-C_3H_7	0,0085
= n-C_3H_7	0,0100
= C_2H_5	0,0104

Der Unterschied ist hier also in Bezug auf die einzelnen Alkyle geringer, als wenn dieselben in der γ-Stelle (III) stehen [4]).

Ferner wurden gemessen die Lactonisirung der l-Mannon-, l-Gulon-, a-Glucohepton-, l-Arabon-, Zucker- und Schleimsäure [5]).

Discussion der Bildung der Tetronsäure. L. Wolff [6]).

Sprengung der Dibromtetronsäure [7]).

Anhydrocamphoronsäuren, Trimethylbernsteinsäureanhydrid. J. Bredt, E. Arntz, A. Helle [8]).

Bernsteinsäureanhydrid aus Natriumsalz und Essigsäureanhydrid. G. Oddo und C. Manuelli [9]).

Methylisopropylbernsteinsäureanhydride aus der Cis- und Trans-Säure. W. H. Bentley, W. H. Perkin jun., J. F. Thorpe [10]).

Sym. Diisopropylbernsteinsäureanhydrid. Gegen Wasser sehr beständig. K. Auwers und F. Schlosser [11]).

Phenylbernsteinsäureanhydrid, o-Oxy- und o-Acetoxyphenylbernsteinsäureanhydrid. J. Bredt und O. Kallen [12]).

Anhydrid der Acetonylbernsteinsäure aus der Säure beim Destilliren im Vacuum. W. O. Emery [13]).

Anhydrid der Acetoxyltrimethylbernsteinsäure. Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure. K. Auwers u. G. v. Campenhausen [14]). [Vergl. A. Bergrath und G. Komppa [15]).]

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 314. — [2]) Ber. 29, 2587. — [3]) Daselbst, S. 1858. — [4]) Daselbst 24, 1236; 17, 3331. — [5]) Daselbst 29, 1862. — [6]) Ann. Chem. 291, 226. — [7]) Daselbst, S. 240. — [8]) Daselbst 292, 85, 116. — [9]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 265. — [10]) Chem. Soc. J. 69, 280. — [11]) Ann. Chem. 292, 170, 176, 186, 189. — [12]) Daselbst 293, 349, 368, 369. — [13]) J. pr. Chem. 53, 305. — [14]) Ber. 29, 1545. — [15]) Daselbst, S. 1620.

Digitized by Google

Sprengung des Isodibrombernsteinsäureanhydrids durch Basen. K. Auwers, Th. Schiffner, W. Singhof[1]).

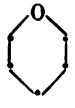
Pyrocinchonsäure aus Aethantetracarbonsäure. C. A. Bischoff[2]).

Diphenylmaleïnsäureanhydrid aus Diphenylcyklopentenon bei der Oxydation. F. R. Japp und G. D. Lander[3]).

Anhydride der Diacetyl- (und der Dibenzoyl-)dioxymaleïnsäure aus der Dioxymaleïnsäure mit Acetylchlorid. H. J. H. Fenton[4]).

Methylenäther der activen α-Oxybuttersäure. Th. A. Guye und Ch. Jordan[5]).

Dimethylengluconsäure. Aus Formaldehyd und Gluconsäure; Methylenzuckersäure; Monomethylenweinsäure. W. Henneberg und B. Tollens[6]).

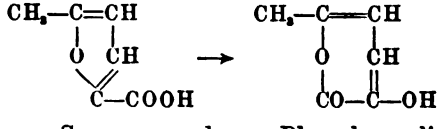


Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester und Acetaldehyd. Analog: Benzaldehyd. P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky[7]).

Diphenyldimethyltetrahydropyron aus Benzaldehyd und Diäthylketon. (Aceton giebt den Ring nicht.) D. Vorländer und K. Hobohm[8]).

Tetrahydro-γ-pyronderivat aus Monobenzoldiäthylketon mit Benzaldehyd. D. Vorländer und K. Hobohm[9]).

Methylhydroxycumalin aus Methylfurfurancarbonsäure.



S. Ruhemann und C. G. L. Wolf[10]).

Sprengung des α-Phenylcumalins zu δ-Phenylvaleriansäure. J. A. Leben[11]).

Condensationsproduct aus Benzil und Acetessigester. F. R. Japp und G. D. Lander[12]).

α-Methylglutarsäureanhydrid. K. Auwers[13]).

β, β-Dimethylglutarsäureanhydrid; Isopropylglutarsäureanhydrid. W. H. Perkin jun.[14]).

---

[1]) Ann. Chem. 292, 232. — [2]) Ber. 29, 1293. — [3]) Chem. News 73, 254. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 550. — [5]) Bull. soc. chim. 15, 496. — [6]) Ann. Chem. 292, 31, 40, 55. — [7]) Ber. 29, 995, 996. — [8]) Daselbst, S. 1353. — [9]) Daselbst, S. 1836. — [10]) Chem. Soc. J. 69, 1389. — [11]) Ber. 29, 1673. — [12]) Chem. Soc. J. 69, 736. — [13]) Ann. Chem. 292, 210. — [14]) Chem. Soc. J. 69, 1475, 1496.

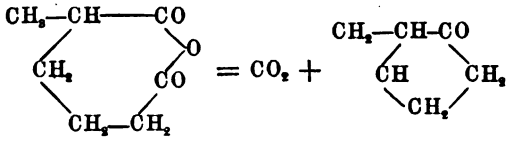
Digitized by Google

Anhydrocamphoronsäure. J. Bredt, E. Arntz, A. Helle[1]).

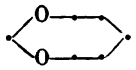
Sprengung des Bromtrimethylglutarsäureanhydrids und des Dibromdimethylglutarsäureanhydrids durch Basen. K. Auwers, Th. Schiffner, W. Singhof[2]).

Adipinsäureanhydrid. L. Etaix[3]).

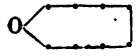
Anhydride der α-Alkyladipinsäuren. Bei der Destillation entsteht ein fünfgliedriger Ring:



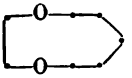
C. Montemartini[4]).



Methylenester der fumaroiden sym. Dimethylglutarsäure. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid. K. Auwers[5]).



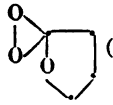
Korksäureanhydrid. L. Etaix[6]).



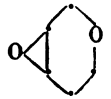
Aethylenester der fumaroiden sym. Dimethylglutarsäure. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid. K. Auwers[7]).

Azelaïnsäureanhydrid. L. Etaix[8]).

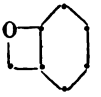
Monomethylenzuckersäurelacton. W. Henneberg und B. Tollens[9]).



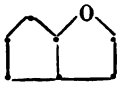
(?) Bernsteinsäuresuperoxyd. L. Vanino und E. Thiele[10]).



Chloralosen. L. Hanriot[11]).



Saliretin aus Saligenin. A. Voswinkel[12]).



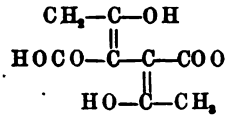
Lacton der β-Anhydrobenzillävulinsäure. Aus den Salzen beim Ansäuern. F. R. Japp, T. S. Murray[13]).

---

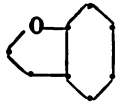
[1]) Ann. Chem. 292, 85. — [2]) Daselbst, S. 229. — [3]) Ann. chim. phys. 8, 370. — [4]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 228; Gazz. chim. ital. 26 [II], 275, 288. — [5]) Ann. Chem. 292, 202. — [6]) Ann. chim. phys. 8, 387. — [7]) Ann. Chem. 292, 202. — [8]) Ann. chim. phys. 8, 398. — [9]) Ann. Chem. 292, 44. — [10]) Ber. 29, 1729. — [11]) Compt. rend. 122, 1127. — [12]) Pharm. Zeit. 41, 543. — [13]) Chem. News 74, 105.

Digitized by Google

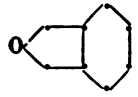
L. Knorr[1]) erörtert die räumlichen Schwierigkeiten, die der erwarteten, aber nicht ermöglichten Ueberführbarkeit des Bis-oxycrotonsäureesters,



in das Dilacton entgegentreten.



α-Cuamarylphenylketon aus Acetyl-2-oxybenzalacetophenonbromid. St. v. Kostanecki u. J. Tambor[2]).



Lacton aus Chloralhydrat und Resorcin. J. T. Hewitt und F. G. Pope[3]).

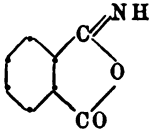
Lacton der α-Brom-β-oxypropionisophtalsäure aus Dibromnaphtochinoncarbonsäure und Alkali. Th. Zincke und Br. Francke[4]).

Dilacton aus o-Benzoylbenzoësäure beim Reduciren. F. Ullmann[5]).

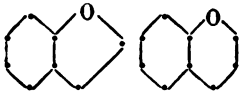
Phenylphtalid aus o-Cyan-α-chlordiphenylmethan und Salzsäure. S. Gabriel und R. Stelzner[6]).

Phtalsäureanhydrid aus Natriumsalz mit Essigsäureanhydrid. G. Oddo und C. Manuelli[7]).

Sprengung des Phtalidringes im Phenolphtaleïndimethyläther durch Alkali. E. Grande[8]).



Phtalimid. Spaltungsgeschwindigkeit: 0,08705. A. Miolati[9]).



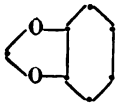
Discussion dieser Systeme für die Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Chloracetopyrogallol. L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki[10]); vergl. P. Friedländer und H. Rüdt[11]).

Discussion dieser Systeme für die Flavonderivate, sowie Ringschlüsse aus Chlorgallacetophenon und Benzaldehyden. P. Friedländer und R. Löwy[12]).

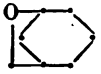
---

[1]) Ann. Chem. 293, 95. — [2]) Ber. 29, 237, 248. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1269. — [4]) Ann. Chem. 293, 134, 166. — [5]) Daselbst 291, 19. — [6]) Ber. 29, 1315. — [7]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 269. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 227. — [9]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 376. — [10]) Ber. 29, 1886. — [11]) Daselbst, S. 878. — [12]) Daselbst. S. 2430—2435.

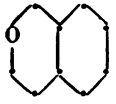
Digitized by Google



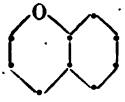
Methylenbrenzcatechin. Ausbeute viel schlechter als beim Aethylenderivat. Ch. Moureu[1]).



Discussion dieses Systems für das *Pinol*. O. Wallach[2]).

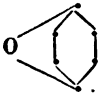


Nitrophenylcyanisocumarin aus o-Cyanbenzylcyanid und m-Nitrobenzoylchlorid und Analoge. C. A. Harper[3]).

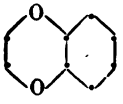


Propyldihydrocumaran aus Propyldihydrocumarketon bei der Reduction. C. Harries und G. Busse[4]).

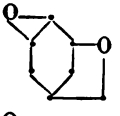
Flavonderivate aus Benzaldehyden und o-Oxyacetophenonalkoholen. P. Friedländer und H. Rüdt[5]).



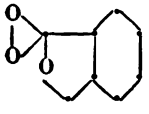
Discussion dieses Systems für das *Cineol*. O. Wallach[6]).



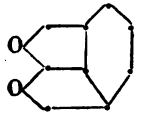
Anhydrid der Brenzcatechinoxacetsäure. G. Tobias[7]).



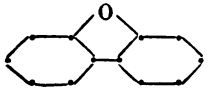
Dieses System nimmt O. Wallach[8]) im Anhydrid des Pinolglycols an.



Discussion dieser Combination für die Superoxyde der Phtalsäure. L. Vanino und E. Thiele[9]).



Dilacton aus Phenylglyoxyldicarbonsäure. C. Graebe und F. Bosse[10]).

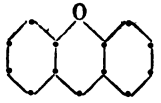


Bisphenylenoxyd aus Phenyläther (o-Diazochlorid). C. Graebe und F. Ullmann[11]).

---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 655. — [2]) Ann. Chem. 291, 358. — [3]) Ber. 29, 2543. — [4]) Daselbst, S. 377. — [5]) Daselbst, S. 878, 1751—1755. — [6]) Ann. Chem. 291, 350. — [7]) Ber. 29, 1193. — [8]) Ann. Chem. 291, 358. — [9]) Ber. 29, 1729. — [10]) Ann. Chem. 290, 214. — [11]) Ber. 29, 1876.

Digitized by Google

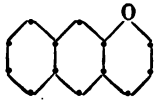


Monomethylxanthon (?) aus o-Kresol und Bleioxyd. Xanthon aus phenylsalicylsaurem Calcium. B. Jeiteles[1]).

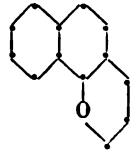
Fluoresceïn der Hemimellithsäure. C. Graebe und M. Leonhardt[2]).

Eosinconstitution. R. und H. Meyer[3]).

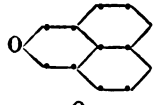
Pyroninconstitution. J. Biehringer[4]).



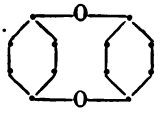
Dieser Ring wird im α-Lapachon angenommen. S. C. Hooker[5]).



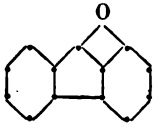
Dieser Ring wird im β-Lapachon angenommen. S. C. Hooker[6]).



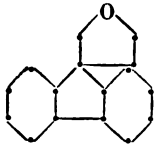
Naphtalsäureanhydrid aus Natriumsalz und Essigsäureanhydrid. G. Oddo und C. Manuelli[7]).



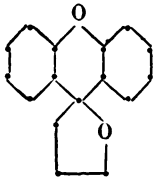
Discussion dieser Combination für die Constitution des Chinhydrons. C. L. Jackson und G. Oenslager[8]).



Discussion dieser Combination für das sogenannte rothe Pseudodiphenylenketon. W. Kerp[9]).



Diphenyldiphenylenbernsteinsäure*anhydrid* (Säure existirt nicht!) aus Benzilsäure und Schwefelsäure. H. Klinger und C. Lonnes[10]).

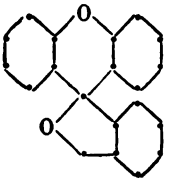


Sprengung des Diacetylcitraconfluoresceïns durch Oxydation. J. T. Hewitt und F. G. Pope[11]).

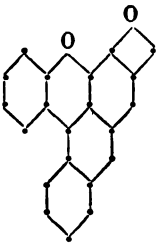
---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 62, 67. — [2]) Ann. Chem. 290, 236. — [3]) Ber. 29, 2624. — [4]) J. pr. Chem. 54, 217—258. — [5]) Chem. Soc. J. 69, 1373. — [6]) Daselbst, S. 1381. — [7]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 269. — [8]) Americ. chem. J. 18, 1. — [9]) Ber. 29, 232. — [10]) Daselbst, S. 378. — [11]) Daselbst, S. 2826.

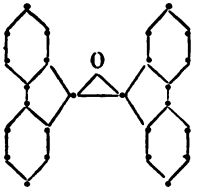
Digitized by Google



Phtaleïnconstitution. R. u. H. Meyer[1]).



Cörulein, vergl. G. Schultz und P. Julius[2]).

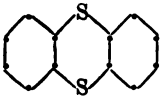


Dibiphenylenäthylenoxyd aus dem Bromid des Dibiphenylenäthylens durch Wasser bei 150°. C. Graebe und H. Stindt[3]).

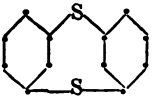
2. Ringglieder: C, S.

Gluconäthylenmercaptal aus Glucon und Aethylenmercaptan und Analoge. W. T. Lawrence[4]).

Glucontrimethylentrimercaptan aus den Componenten. W. T. Lawrence[5]).

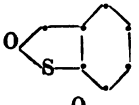


Thianthrenderivate. F. Krafft und R. E. Lyons[6]).

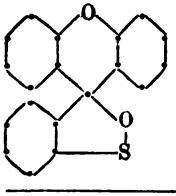


(?) Hexamethyldiphenylendisulfin aus *Mesitylen*, Schwefel und Aluminiumchlorid. P. Genvresse[7]).

3. Ringglieder: C, O, S.



Discussion dieser Combination für das isomere o-Sulfobenzoësäuredianilid. J. Remsen und J. R. Hunter[8]).



Fluoresceïnderivate aus Resorcin und o-Sulfobenzoylchlorid. J. Remsen und S. R. McKee[9]).

---

[1]) Ber. 29, 2628. — [2]) Tabellarische Uebersicht, 3. Aufl., S. 143. — [3]) Ann. Chem. 291, 5. — [4]) Ber. 29, 547 ff. — [5]) Daselbst, S. 548. — [6]) Daselbst, S. 439. — [7]) Bull. soc. chim. 15, 1039. — [8]) Americ. chem. J. 18, 818. — [9]) Daselbst, S. 803.

Digitized by Google

4. Ringglieder: C, N.

(?) Verbindung aus Bromphenylaceton und Ammoniak. A. Kolb [1]).

Aus Phenylhydrazin und Formaldehyd. J. W. Walker [2]).

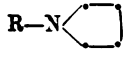
Sprengung der Diazoessigester durch Sulfite. F. Bayer & Co. [3]).

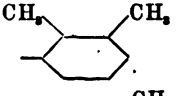
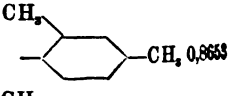
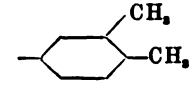
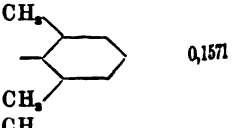
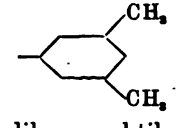
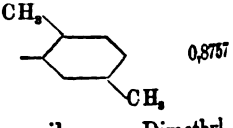
Aus disubstituirten Malonsäurenitrilen: $R_2.C<^{CN}_{CN}$, kann dieser Ring bei der Substitution *nicht* erhalten werden. G. Evera und E. Beste [4]).

(?) Aus Aldehydammoniak und Cyanessigester. Fr. Riedel [5]).

Succinimid aus Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff. F. L. Dunlap [6]).

Succinimid aus Anhydrid und Sulfocarbanilid. F. L. Dunlap [7]).

 Die Stabilität der Succinimide wurde von A. Miolati und A. Lotti [8]) an den isomeren Xylylderivaten geprüft. Es ergab sich folgender Vergleich:

R		R		R	
C_6H_5	2,27		0,8147		0,8659
o.$C_6H_4CH_3$	0,8558				
m.$C_6H_4CH_3$	1,098		1,270		0,1571
p.$C_6H_4CH_3$	1,12		1,145		0,8757

Bernsteinsäuretolil, -naphtil und -nitroanile; as-Dimethylbernsteinsäuretolil, -naphtil; Tetramethylbernsteinsäureanil, -tolil, -naphtil, -Benzidin- und o-phenylendiaminderivat. K. Auwers und F. Schlosser [9]).

Symmetrisches Diisopropylbernsteinsäureimid, Anil, p-Tolil, β-Naphtil. K. Auwers und F. Schlosser [10]).

---

[1]) Ann. Chem. 291, 263. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1281. — [3]) Ber. 29, 723. — [4]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 221, 244. — [5]) J. pr. Chem. 54, 553. — [6]) Amer. chem. J. 18, 336. — [7]) Daselbst, S. 340. — [8]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [I], 96. — [9]) Ann. Chem. 292, 176 ff. — [10]) Daselbst, S. 173.

Digitized by Google

Aminoäthylidensuccinimid aus Acetsuccinsäureester und Ammoniak. J. Guareschi [1]).

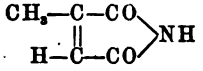
Methylisopropylbernsteinsäureanil aus den cis- und trans-Monoaniliden. W. H. Bentley, W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe [2]).

Oxymethylbernsteinsäureanil und p-Tolil. K. Auwers und G. v. Campenhausen [3]); vergl. A. Bergroth und G. Komppa [4]).

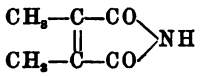
Succinyl-p-nitranil aus Succinylchlorid. B. Pawlewski [5]).

Substituirte Maleïnsäureimide aus Maleïnsäuremonoamiden und aus sauren äpfelsauren Aminsalzen. A. Piutti und E. Giustiniani [6]).

Dichlor(brom)maleïnsäureimid aus den entsprechenden Maleïnursäuren beim Erhitzen. F. L. Dunlap [7]).



Citraconimid. Geschwindigkeit der Spaltung des Ringes. A. Miolati [8]).



Pyrocinchonsäureimid. Der Ring ist nach A. Miolati [8]) beständiger als der der vorigen Verbindung, indem das Verhältnifs der Spaltungsgeschwindigkeiten 1,2139 : 0,3184 ist.

Pyrrolderivate aus Ammoniak, Phenylhydrazin und Diacylbernsteinsäureestern. J. Schmidt [9]).

Pyrazolonderivat aus Hydrazinisobuttersäure und Acetessigester. J. Thiele und K. Heuser [10]).

Pyrazolonderivat aus Acetessigester und Hydrazinpropionsäure. W. Traube [11]).

Phenylpyrazolidon aus β-Phenylhydrazinopropionsäure. C. Harries und G. Loth [12]).

Pyrazolonderivat aus Phenylhydrazon der Acetylphenacetylmalonester. H. Schott [13]).

Phenyldimethylpyrazolidon aus Phenylhydrazin und Dimethacrylsäure. B. Prentice [14]).

Pyrazolonderivate aus Phenylhydrazin und den isomeren β-Chlorcrotonestern. W. Autenrieth [15]).

---

[1]) Accad. Torino 31, 978. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 283. — [3]) Ber. 29, 1546. — [4]) Daselbst, S. 1623. — [5]) Daselbst, S. 2679. — [6]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 431—440. — [7]) Americ. chem. J. 18, 334. — [8]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 376. — [9]) Ann. Chem. 293, 107. — [10]) Daselbst 290, 3. — [11]) Ber. 29, 674. — [12]) Daselbst, S. 514. — [13]) Daselbst, S. 1990, 1991, 1995. — [14]) Ann. Chem. 292, 373. — [15]) Ber. 29, 1653—1664.

Digitized by Google

Pyrazoloncarbonsäureester aus Hydrazin bezw. Phenylhydrazin und Chlorfumarsäureester. S. Ruhemann [1]).

Phenylchinoylmethylpyrazol aus γ-Acetacetylchinoyl und Phenylhydrazin. H. Weidel [2]).

Analog: Phenylmethylpyridylpyrazol. K. Micko [3]).

Phenylamidothiazobenzol aus Diazomethan und Nitrosomethylurethan und Analoges. H. v. Pechmann und A. Nold [4]).

Tartrazinconstitution und Bildung. R. Anschütz [5]).

Imidazolderivat aus Oxazol und Ammoniak. S. S. Minovici [6]).

Constitution des Pinakolylsulfoharnstoffs. J. Heilpern [7]).

Lophin aus Benzoin, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge. V. Kulisch [8]).

Diphenylacetylenharnstoff aus Harnstoff und Benzoin. A. N. Seal [9]). Oxamid, Malonamid und Succinamid reagiren *nicht* im analogen Sinne.

α-Dibenzylhydantoïn aus Dibenzylcyanacetamid mit Brom und Alkali. Analog: Dialkylderivate. G. Errera [10]).

Diphenylimidobiazolylmercaptan aus Benzoylphenylthiosemicarbazid. W. Marckwald und A. Bott [11]).

Pyrodiazol. Hydrogenisation desselben. A. Andreocci und N. Castoro [12]).

Triazole aus Formamid und Formyltolyl(naphtyl)hydrazinen. G. Pellizari und C. Massow [13]).

Triazole aus Semicarbaziden und Kalilauge. O. Widmann [14]).

Diphenyloxytriazol aus Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd. G. Young [15]).

Triphenyltriazol aus Benzonitril und Phenylhydrazin. Analoge aus Tolu- und Naphtonitrilen. R. Engelhardt [16]).

Imidobiazolonderivate aus Methylphenylthiosemicarbazid und Phosgen. W. Marckwald und E. Sedlaczek [17]).

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1394. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 408. — [3]) Daselbst, S. 448. — [4]) Ber. 29, 2588—2593. — [5]) Ann. Chem. 294, 219—243. — [6]) Ber. 29, 2103. — [7]) Monatsh. Chem. 17, 231. — [8]) Daselbst, S. 302. — [9]) Americ. chem. J. 18, 119. — [10]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 197—211. — [11]) Ber. 29, 2915, 2917, 2919. — [12]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 343. — [13]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 413—430. — [14]) Ber. 29, 1946—1953. — [15]) Daselbst, S. 2311. — [16]) J. pr. Chem. 54, 152. — [17]) Ber. 29, 2925.

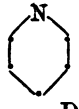
Digitized by Google

Allyldithiurazole aus Hydrazinsenfölderivat. M. Freund und K. L. Heilbrun [1]).

Thiourazol und Derivate aus Hydrazothiocarbonamid. M. Freund und A. Schrader [2]).

Mercaptotriazole aus Formyl-Acetylthiosemicarbazid und Derivaten. M. Freund [3]).

p-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid aus p-Methoxyformacylbenzol. E. Wedekind [4]).



Anile der Glutarsäuren. K. Auwers [5]).

Diphenylpiperidin- und -Pyridincarbonsäure aus Diphenacylketonsäure und Ammoniak. C. Paal [6]).

α-Phenylpyridin aus Phenylcumalin. J. A. Leben [7]).

Pyridinderivate aus Phenylcumalin. F. Severini [8]).

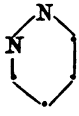
Diphenylhydrolutidindicarbonsäureester aus Benzylidenanilid und Acetessigester. Br. Lachowitz [9]).

Von demselben: p-Tolylderivat [10]).

2, 6-Dimethylpyridin, 4, 5-dicarbonsäure aus 1′, 3′, 3-Trimethyl-1-hydroxyisochinolin bei der Oxydation. J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore [11]).

Methylhydroxydihydropyridondicarbonsäuremonoamidäthylester aus Methyldihydrofurfurantricarbonsäureester mit Ammoniak. S. Ruhemann und E. A. Tyler [12]).

Aus Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureester und Ammoniak. S. Ruhemann und C. G. L. Wolf [13]).



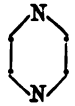
Hydropyridazinderivate aus der Acetessigesterverbindung des unsymmetrischen Phenylhydrazidoacetanilids und Schwefelsäure. H. Rupe und G. Heberlein [14]).

Lactylharnstoffe aus Succinamid, Brenzweinsäureamid durch Kaliumhypobromit. H. Weidel und E. Roithner [15]).

---

[1]) Ber. 29, 859. — [2]) Daselbst, S. 2506. — [3]) Daselbst, S. 2484. — [4]) Daselbst, S. 1851. — [5]) Ann. Chem. 292, 196 ff., 211 ff. — [6]) Ber. 29, 798. — [7]) Daselbst, S. 1673. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 345. — [9]) Monatsh. Chem. 17, 351. — [10]) Daselbst, S. 353. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 295. — [12]) Daselbst, S. 553. — [13]) Daselbst, S. 1384. — [14]) Ber. 29, 622. — [15]) Monatsh. Chem. 17, 184 ff.

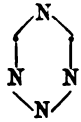
Digitized by Google



Pyrazine aus Traubenzucker und Ammoniak. O. Brandes und C. Stöhr[1]).

Dibenzylpiperazin aus Bromäthylbenzylamin und Kali. S. Gabriel und R. Stelzner[2]).

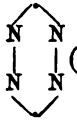
Dimethyldiphenyldihydropyrazin aus Bromphenylaceton und Ammoniak. A. Kolb[3]).



Dihydrotetraphenyltriazin aus Benzonitril und Natrium. A. Lottermoser[4]).

Spaltung des Dihydrotetraphenyltriazins durch Phenylhydrazin. A. Lottermoser[5]).

Methylbenzalbiuret aus Benzaldimethylharnstoff. H. Schiff[6]).



Aus Phenylhydrazin und Formaldehyd. C. Goldschmidt[7]).

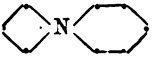
Diphenyltetrazolin aus Formphenylhydrazin. G. Pellizari[8]).

Tetrazinderivat aus Diphenylcarbaziddicarbonsäureester. H. Rupe[9]).

Discussion dieses Systems für die dimolekularen Anile, Tolile und Naphtile der substituirten Glutarsäuren. K. Auwers[10]).

Isotetrazolonderivate aus salpetriger Säure und Diphenylsemicarbazid oder -Sulfosemicarbazid. M. Busch und J. Becker[11]).

Dimethyldiphenylpyrazin aus Bromphenylaceton und Ammoniak. A. Kolb[12]).

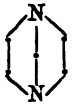


Trimethylenpiperyliumbromid aus n-γ-Brompropylpiperidin und Spaltung in dieses. S. Gabriel und A. Stelzner[13]).

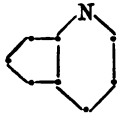
---

[1]) J. pr. Chem. 54, 481. — [2]) Ber. 29, 2384. — [3]) Ann. Chem. 291. 262. — [4]) J. pr. Chem. 53, 144. — [5]) Daselbst 54, 140. — [6]) Ann. Chem. 291, 370; Gazz. chim. ital. 26 [II], 392. — [7]) Ber. 29, 1362. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 431. — [9]) Ber. 29, 829. — [10]) Ann. Chem. 292, 197. — [11]) Ber. 29, 1686—1691. — [12]) Ann. Chem. 291, 261. — [13]) Ber. 29, 2390—2391.

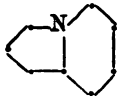
Digitized by Google



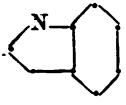
Methylenpiperazin aus Piperazin und Formaldehyd. G. Rosdalsky[1]).



Pyrhydrindenderivate aus Oxychinolinen und Chlor; Sprengungen des fünfgliedrigen Ringes. Th. Zincke und E. Winzheimer; K. Wiederhold[2]).



Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester aus Coniin und Benzalmalonester. J. Goldstein[3]).



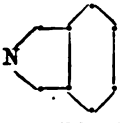
n-Oxyindol-α-carbonsäure aus o-Nitrobenzylmalonester; Sprengung des Ringes zu Azoxybenzoësäure. A. Reissert[4]).

Indol aus Diamidostilben. F. Baeyer & Co.[5]).

Indoxylsäure aus Phenylglycin-o-carbonsäure[6]).

Trimethylindoliumoxydhydrat aus Isobutyliden-methylphenylhydrazin. Dimethylindolinon aus Propionmethylphenylhydrazid. K. Brunner[7]).

Sprengung des Pr_2-Phenyloxyindols durch Oxydation zur Benzoylanthranilsäure, Benzoësäure und Nitrosobenzoësäure. E. Fischer[8]).



Phtalimid aus Phtalsäure und Aethylcyanid. J. A. Mathurs[9]).

Phtalimid aus Anhydrid mit Harnstoff oder Thioharnstoff. F. L. Dunlap[10]).

Aethylphtalimid aus Vinyläthylphtalamid. E. Ristenpart[11]).

Benzylphtalimidin durch Reduction von β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid. S. Gabriel und R. Stelzner[12]).

Methylenphtalimidylessigsäure aus Glycocoll und Acetophenon-α-carbonsäure; Methylenphtalmethimidin aus Methylamin und Acetophenon-o-carbonsäure. Benzylphtalimidin aus Desoxy-

---

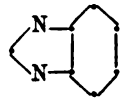
[1]) J. pr. Chem. 53, 22. — [2]) Ann. Chem. 290, 324, 371. — [3]) Ber. 29, 816. — [4]) Daselbst, S. 646, 656. — [5]) Daselbst, S. 101. — [6]) Daselbst, S. 251. — [7]) Monatsh. Chem. 17, 253, 486. — [8]) Ber. 29, 2063. — [9]) Americ. chem. J. 18, 680. — [10]) Daselbst, S. 333, 338. — [11]) Ber. 29, 2529. — [12]) Daselbst, S. 2744.

Digitized by Google

benzoincarbonsäureamid durch Reduction. S. Gabriel und G. Giebe[1]).

Imid der Hemimellithsäure aus Anhydrid und Ammoniak. C. Graebe und M. Leonhardt[2]).

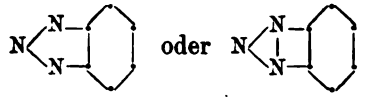
Phtalazon, Phtalazin und Isoindolderivate aus Benzalphtalid, Propyliden-, Butyliden-, Isobutylidenphtalid. O. Bromberg[3]).



Benzaldehydin aus Dibenzyliden-o-Phenylendiamin. Analoges aus Amidophenylimido-β-buttersäureäthylester; aus Triamidobenzol und aus Naphtylendiamin und Benzaldehyd. O. Hinsberg und P. Koller[4]).

Derivate des Amido-Methoxydiphenylamins mit Salicylsäure, Ameisensäure, Schwefelkohlenstoff. P. Jacobson, M. Jänicke, Fr. Meyer[5]).

m-p-Amidocarboxamidobenzoësäure aus Amidouramidobenzoësäure. Th. Zinke und Br. Helmert[6]).



Constitution der Azimide. Th. Zincke und Br. Helmert[7]).

Discussion der Bindungsverhältnisse in den Azimidoverbindungen. *Sprengung* des sechsgliedrigen Ringes bei der Oxydation der Azimidobenzoësäure. Schliefsung des n-Ringes bei der Amidouramidobenzoësäure-Diamidobenzoësäure. Th. Zinke und Br. Helmert[8]).

Oxyazimide (Azimidole) aus o-Nitrohydrazinen. Th. Zincke[9]).

Sprengung und Uebergang des Phenylazimidobenzols in Carbazol. C. Graebe und F. Ullmann[10]).

Ch. A. Knüppel[11]) empfiehlt Arsensäure als Oxydationsmittel bei der Skraup'schen Synthese von Chinolin und seinen Derivaten.

Chinolinderivate aus Indolen. G. Ciamician[12]).

Dichinolylchinolin aus o-Amino-Benzaldehyd und Acetacetylchinolyl. H. Weidel[13]).

Chinaldincarbonsäure und Homologe aus Anilbrenztraubensäure. L. Simon[14]).

---

[1]) Ber. 29, 2518, 2521, 2525. — [2]) Ann. Chem. 290, 225. — [3]) Ber. 29, 1434—1442. — [4]) Daselbst, S. 1499, 1500, 1502. — [5]) Daselbst, S. 2682, 2683, 2689. — [6]) Ann. Chem. 291, 327. — [7]) J. pr. Chem. 53, 91—99. — [8]) Ann. Chem. 291, 313. — [9]) J. pr. Chem. 53, 341. — [10]) Ann. Chem. 291, 16. — [11]) Ber. 29, 703 und Ref., 723. — [12]) Daselbst, S. 2460—2483. — [13]) Monatsh. Chem. 17, 414. — [14]) Ann. chim. phys. 8, 471 ff.

Digitized by Google

Chinäthol aus Phenetidin und Glycerin. E. Grimaux[1]).

Hydrocarbostyril-β-carbonsäureester aus o-Nitrobenzylmalonester durch Reduction. A. Reissert[2]).

β-Phenyldihydrocarbostyril aus α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure durch Reduction. R. Pschorr[3]).

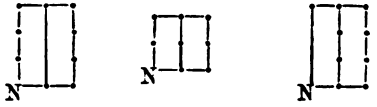
Sprengung des Dichlortriketohydrochinolins durch Wasser oder Alkali. Th. Zincke und E. Winzheimer[4]).

Isochinolinderivate aus Piperonal- und m-Oxybenzaldehydamidoaceton. P. Fritsch[5]).

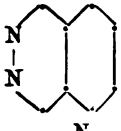
α-Acetonyl-β-3-dimethyl-1-hydroxyisochinolin aus dem Condensationsproduct von Diäthylaceton durch Behandlung mit Ammoniak. J. N. Collin und N. T. M. Wilsmore[6]).

Propylcyanisocarbostyril aus ψ-Dibutyryl-o-cyanbenzylcyanid und Alkali. J. M. Albahary[7]).

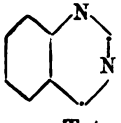
G. Ciamician und P. Silber[8]) vergleichen die cyklischen Systeme, welche im Dekahydrochinolin (I.), Granatanin (II.) und Tropanin (III.) vorliegen:



I. II. III.



Phtalhydrazid aus Hydrazinhydrat und Phtalsäureester oder -Chlorid. E. Davidis[9]).



Chinazolinderivate aus o-Nitrobenzylformylaminderivaten. C. Paal[10]).

Tetrahydrochinazoline aus o-Amidobenzylaminen und Formaldehyd. M. Busch[11]).

Diphenylenbisdihydrochinazolin aus o-Dinitrodibenzyldiformylbenzidin beim Reduciren. F. Francis[12]).

Tetrahydrothiochinazolin aus o-Amidobenzhydrol und Rhodan-

---

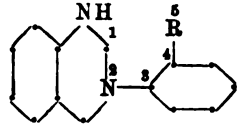
[1]) Bull. soc. chim. 15, 23. — [2]) Ber. 29, 665. — [3]) Daselbst, S. 500. — [4]) Ann. Chem. 290, 327. — [5]) Ber. 29, Ref., 462. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 294. — [7]) Ber. 29, 2393. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 157. — [9]) J. pr. Chem. 54, 67. — [10]) Daselbst, S. 269 ff. — [11]) Daselbst 53, 414. — [12]) Ber. 29, 1452.

Digitized by Google

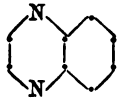
wasserstoff. Analog schliefst Harnstoff mit o-Amidobenzhydrol und mit o-Amidobenzaldehyd den Ring. S. Gabriel und R. Stelzner[1]).

Anhydroformyl-m-nitro-o-amidobenzhydrazid aus Ameisensäure und m-Nitro-o-amidobenzhydrazid. K. Kratz[2]).

M. Busch[3]) constatirte, dafs Tetrahydrochinazolinderivate mit einem Orthosubstituenten (*R.*)



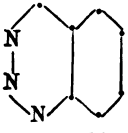
durch Mineralsäuren in Base und Aldehyd gespalten werden und erklärt diese Erscheinungen durch Heranziehung räumlicher Betrachtungen. Hier liegt wiederum ein charakteristisches Beispiel vor, wie durch Atomanhäufungen an *gewisser Stelle* (1:5) in der Molekel und dadurch hervorgerufene Spannungen die Stabilität bestimmter Atomgruppirungen vermindert werden kann.



Chinoxaline aus o-Phenylendiamin und Bromacetophenon, Alloxan, Brenztraubensäure (auch mit Methoxyphenylendiamin, α-Bromisobutterester, Chloressigester. — Nitrophenylendiamin und Glyoxal, Benzyl-Triaminobenzol mit Benzil, Alloxan. — Benzyl-o-phenylendiamin und Oxalsäure. O. Hinsberg[4]).

Phenylen-(o-Toluylen)oxamid aus o-Phenylen-(Toluylen-)diamin und Oxaläther. R. Meyer und A. Seeliger[5]).

Stilbazoniumbase aus Orthosemidinderivat und Benzil. P. Jacobson, M. Jänicke, Fr. Meyer[6]).



Dihydroketophentriazinoxim aus o-Amidobenzenylamidoxim und salpetriger Säure. J. Pinnow und P. Sämann[7]).

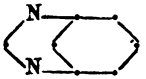
m-Nitrobenzazimide aus Nitroamidobenzamiden. K. Kratz[8]).

Diphenylchinolinazon aus β-Benzoylpicolinsäure und Phenylhydrazin. B. Jeiteles[9]).

---

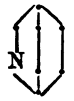
[1]) Ber. **29**, 1305, 1309, 1313. — [2]) J. pr. Chem. **53**, 224. — [3]) Daselbst. S. 414—426. — [4]) Ann. Chem. **292**, 246 ff. — [5]) Ber. **29**, 2641. — [6]) Daselbst, S. 2683. — [7]) Daselbst, S. 625. — [8]) J. pr. Chem. **53**, 211. — [9]) Monatsh. Chem. **17**, 526.

Digitized by Google



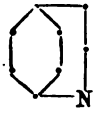
m-Phenylenharnstoff aus Kaliumcyanid und Acetylphenylendiamin. H. Schiff und A. Ostrogovich[1]).

m-Phenylenharnstoff aus Isophtalazid und Wasser. E. Davidis[2]).



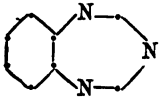
Sprengung des Tropinonjodmethylats in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd. R. Willstätter[3]); vergl. G. Ciamician und P. Silber[4]).

Aus Aminotrimethylpiperidin durch successive Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid. C. Harries[5]).

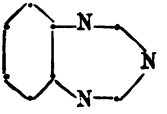


Schema der Granataninbasen. G. Ciamician und P. Silber[6]).

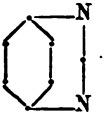
Sprengung des C_6-Ringes[7]).



o-Phenylenbiguanid aus Phenylendiamin und Dicyandiamid. R. Ziegelbauer[8]).



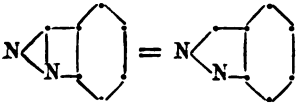
Versuche, dieses System aus o-Amidobenzylphenylhydrazin und Formaldehyd zu erzeugen, waren erfolglos. M. Busch[9]).



p-Phenylenharnstoff aus Terephtalazid und Wasser. E. Davidis[10]).

Discussion dieses Systems für den Uebergang von Indolkörpern in Chinolinderivate. G. Ciamician und A. Piccinini[11]).

Vergl. G. Ciamician und G. Boeris[12]).



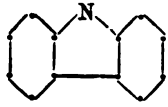
Indazolconstitution und Entstehung des Oxyphenylderivates aus Amidobenzophenon. K. Auwers[13]).

---

[1]) Ann. Chem. 293, 384. — [2]) J. pr. Chem. 54, 70—86. — [3]) Ber. 29, 402. — [4]) Daselbst, S. 493. — [5]) Daselbst, S. 528. — [6]) Daselbst, S. 482. — [7]) Daselbst, S. 487. — [8]) Monatsh. Chem. 17, 649. — [9]) J. pr. Chem. 53, 426. — [10]) Daselbst 54, 87. — [11]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 7, 56. — [12]) Daselbst, S. 160. — [13]) Ber. 29, 1255—1271.

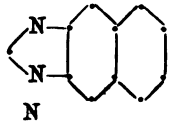
Digitized by Google

Indazol aus Nitroxylidin. S. Gabriel und K. Stelzner[1]).

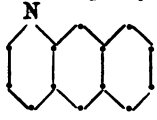


Carbazol aus Phenylazimidobenzol beim Erhitzen. C. Graebe und F. Ullmann[2]).

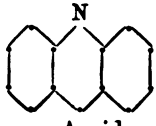
Ditolylimid aus o-Toluidin. H. Seyberth[3]).



o-Benzylenimidazolylmercaptan aus Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumrhodanat. S. Gabriel und R. Stelzner[4]).

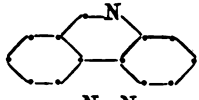


Methylcinchoninsäure aus β-Naphtylaminobrenztraubensäure. L. Simon[5]).

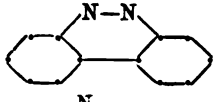


Acridon aus o-Aminobenzophenon und Bleioxyd. C. Graebe und F. Ullmann[6]).

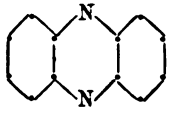
Acridon aus Salicylanilid. A. Pictet und A. Hubert[7]).



Phenanthridine aus Acyl-o-aminobiphenylen. A. Pictet und A. Hubert[8]).



Diphenylenazon aus Diphenyl-o-dihydrazin. E. Täuber[9]).



*Indulin*constitution: O. Fischer und E. Hepp[10]). *Safranin*constitution: O. Fischer[11]), R. Nietzki[12]), F. Kehrmann[13]).

Benzindulonderivat aus o-Chlorbenzolazosalicylsäure. J. F. Hewitt und H. E. Stevenson[14]).

Anilidoaposafranin durch Oxydation von o-Amidodiphenylamin. O. Fischer und A. Dischinger[15]).

Aposafranon aus Dinitrophenyl-o-aminodiphenylamin. F. Kehrmann und H. Bürgin[16]).

Ringschlüsse aus Chinonen und o-Diaminen. F. Kehrmann[17]).

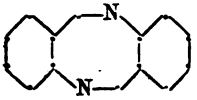
---

[1]) Ber. 29. 304. — [2]) Ann. Chem. 291, 16. — [3]) Ber. 29, 2594. — [4]) Daselbst, S. 2607. — [5]) Ann. chim. phys. 8, 481. — [6]) Ann. Chem. 291, 16. — [7]) Ber. 29, 1190. — [8]) Daselbst, S. 1182. — [9]) Daselbst, S. 2271. — [10]) Daselbst, S. 361. — [11]) Daselbst, S. 1870—1873. — [12]) Daselbst, S. 1442—1446. — [13]) Ann. Chem. 290, 252. — [14]) Chem. Soc. J. 69, 1261. — [15]) Ber. 29, 1603. — [16]) Daselbst, S. 1819. — [17]) Ann. Chem. 290, 252—306.

Digitized by Google

p-Amidomethoxyphenazin aus Dinitro-p-methoxydiphenylamin. O. Fischer[1]).

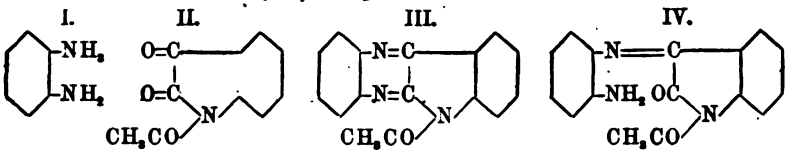
Oxytoluphenoxazon aus Dioxytoluchinon und o-Aminophenol. F. Kehrmann und H. Bürgin[2]).



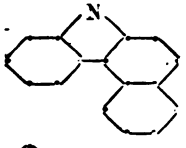
Diphenylphenhomazin aus o-Amidobenzophenon. A. Sondheimer[3]).

Discussion der Safraninformel. F. Kehrmann[4]).

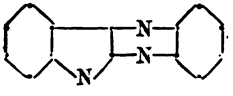
E. Schunck und L. Marchlewski[5]) beobachteten, dafs o-Phenylendiamin (I.) mit *Acetyl*isatin (II.) nicht doppelt (III.), sondern nur einfach (IV.) reagirt:



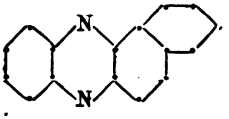
Sie meinen, dafs sich dies unerwartete Resultat vielleicht auf ähnliche Ursachen zurückführen liefse, wie das Nichtzustandekommen gewisser Oxime oder Ester. Das käme also auf räumliche Behinderung durch die Acetylgruppe hinaus.



Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure aus Oxynaphtolsäure und Phenylhydrazin. M. Schröpff[6]).



Indophenazin aus o-Amidophenimesatin E. Schunck und L. Marchlewski[7]).



Azoniumverbindung aus Naphtochinonsulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann und E. Locher[8]).

Azoniumderivate des Aposafranins, Rosindulins und dessen Isomerer. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff[9]).

---

[1]) Ber. 29, 1875. — [2]) Daselbst, S. 2076. — [3]) Daselbst, S. 1272. — [4]) Ann. Chem. 290, 252 ff., 306. — [5]) Ber. 29, 194. — [6]) Daselbst, S. 267. — [7]) Daselbst, S. 195. — [8]) Daselbst, S. 2073. — [9]) Daselbst, S. 2967.

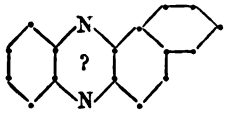
Digitized by Google

Azoniumderivat aus Naphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann [1]).

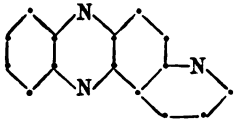
Induline und Safranine. Ringschlüsse aus Chinonen und o-Diaminen. F. Kehrmann [2]).

Isorosinduline. O. Fischer und E. Hepp [3]).

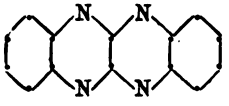
Safranine. R. Nietzki [4]).



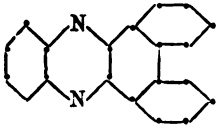
Dibromnaphtazincarbonsäure aus o-Phenylendiamin und Dibromnaphtochinoncarbonsäure. Analoges aus dem Hydroxyderivat. Th. Zincke und Br. Francke [4]).



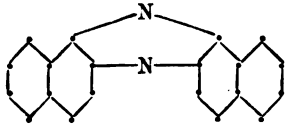
Dichlorchinolinphenazin aus o-Phenylendiamin und Dichlorchinolinchinon. Analog aus Chloroxychinolinchinon. Th. Zincke und K. Wiederhold [5]).



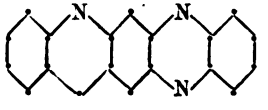
Fluoflavin aus o-Phenylendiamin und Dichlorchinoxalin. O. Hinsberg und J. Pollak [6]).



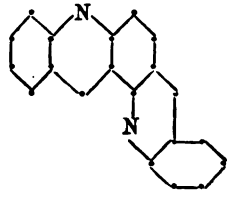
Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd aus o-Amidodiphenylamin und Phenanthrenchinon. O. Hinsberg und H. Garfunkel [7]).



Amidonaphtazinderivate aus Naphtochinon und Naphtylendiamin. O. Fischer und R. Albert [8]).



oder

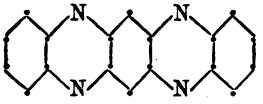


Condensationsproduct aus Anthranilsäure und Phloroglucin. St. Niementowski [9]).

---

[1]) Ber. 29, 2318. — [2]) Ann. Chem. 290, 247 ff., 306. — [3]) Ber. 29, 2752—2760. — [4]) Ann. Chem. 293, 136. — [5]) Daselbst 290, 379 ff. — [6]) Ber. 29, 784. — [7]) Ann. Chem. 292, 266. — [8]) Ber. 29, 2086. — [9]) Daselbst, S. 77.

Digitized by Google



Fluorindinconstitution und -darstellung aus o-Diaminen. F. Kehrmann und H. Bürgin [1]).

Azoniumchlorid aus o-Aminodiphenylamin, Phenyl-o-phenylendiamin und Benzoësäure. F. Kehrmann und H. Bürgin [2]).

Aus Di-o-nitrodianilidochinon bei der Reduction. J. Leicester [3]).

Phenylfluorindin aus Aposafranin und o-Phenylendiamin. O. Fischer und J. Hepp [4]).

Monophenylfluorindin aus Anilidosafranin und o-Phenylendiamin. O. Fischer und B. Dischinger [5]).

5. **Ringglieder: C, O, N.**

Dieser Ring entsteht bei der elektrolytischen Reduction von Nitroaldehyden oder von Nitrokörpern bei Anwesenheit von Aldehyden. L. Gattermann [6]).

Isonitrokörper. A. Hantzsch und O. W. Schultze [7]).

Nachweis, dafs die Glycine geschlossene Ketten sind. J. Sakurai [8]).

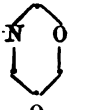
Isoxazolderivat aus α-Acetacetylpyridyloxim. A. Micko [9]).

Oxazole aus aromatischen Aldehyden und Aldehydcyanhydrinen. S. S. Minovici [10]).

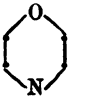
Oxazole aus Benzaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd. E. Fischer [11]).

Diphenyldihydroaciazoxol aus Diphenyloxäthylamin u. Phosgen. Analog Phosgen reagirt Schwefelkohlenstoff. H. G. Söderbaum [12]).

Sprengung des μ-Phenyloxazolins zu Oxäthylbenzylamin bei der Reduction. S. Gabriel und R. Stelzner [13]).



μ-β-Phenylmethylpentoxazolin aus γ-Chlorbutylbenzamid. A. Luchmann [14]).

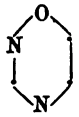


Benzylmorpholin aus Dioxyäthylbenzylamin. S. Gabriel und R. Stelzner [15]).

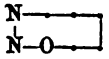
---

[1]) Ber. 29, 1246. — [2]) Daselbst, S. 1821. — [3]) Chem. News 74, 236. — [4]) Ber. 29, 367. — [5]) Daselbst, S. 1607. — [6]) Daselbst, S. 3037, 3040. — [7]) Daselbst, S. 2251—2267. — [8]) Chem. News 73, 106. — [9]) Monatsh. Chem. 17, 452. — [10]) Ber. 29, 2097. — [11]) Daselbst, S. 205. — [12]) Daselbst, S. 1211, 1212. — [13]) Daselbst, S. 2382. — [14]) Daselbst, S. 1428. — [15]) Daselbst, S. 2386.

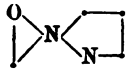
Digitized by Google



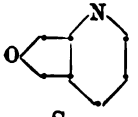
Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid aus α-Brombuttersäureäthylester und Benzenylamidoxim. A. Werner und R. Falck[1]).



Weinsäurephenylhydrazinderivat. H. Causse[2]).

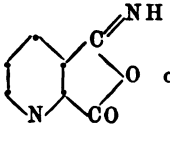


Von E. Marcourt[3]) im Formopyrin (Antipyrin und Formaldehyd) angenommen. Vergl. übrigens G. Pellizari[4]) und F. Stolz[5]).

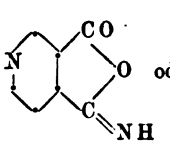


β-Dichloroxyvinylpicolinsäurelacton aus β-Dichloracetopicolinsäure. Th. Zincke und E. Winzheimer[6]).

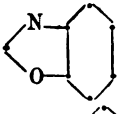
Sprengung des Ringes. Ebenda[7]).



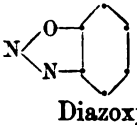
Chinolinsäureimid. Spaltungsgeschwindigkeit 0,2561.



Cinchomeronsäureimid. Spaltungsgeschwindigkeit 0,3977.
A. Miolati[8]).

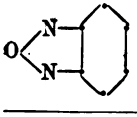


Anhydrid aus Acetylbromnitroaminophenol. R. Meldola, G. H. Woolcott und E. Wray[9]).



Diazooxyd der p-Oxybenzoësäure aus Amino-p-oxybenzoësäure und salpetriger Säure. E. Diepolder[10]).

Diazoxyde aus Bromnitroaminophenolen. R. Meldola, G. H. Woolcott und E. Wray[11]).



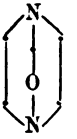
Anhydrid des Benzol-o-dioxims aus Dioxim mit Alkali. Th. Zincke[12]).

---

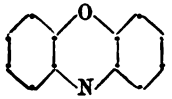
[1]) Ber. 29, 2654. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 664; Compt. rend. 122, 942. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 524. — [4]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 407. — [5]) Ber. 29, 1826. — [6]) Ann. Chem. 290, 351. — [7]) Daselbst, S. 355. — [8]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 376. — [9]) Chem. Soc. J. 69, 1327. — [10]) Ber. 29, 1758. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 1327, 1332, 1334. — [12]) J. pr. Chem. 53, 343.

Digitized by Google

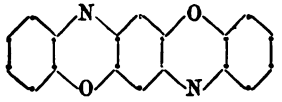
Phenylpyrid-o-oxazinon aus β-Benzoylpicolinsäure und Hydroxylamin. B. Jeiteles[1]).



Aus Piperazin und Kohlensäure. G. Rosdalsky[2]).



Aminophenoxazoncarbonsäure aus Amino-p-oxybenzoësäure durch Oxydation. E. Diepolder[3]).



Methyltriphendioxazin aus Oxytoluphenoxazon und o-Aminophenol und Benzoësäure. F. Kehrmann und H. Bürgin[4]).

6. Ringglieder: C, S, N.

Thioaldolanilin aus Aldolanilin und Schwefelammonium. W. v. Miller und J. Plöchl[5]).

Thiazoline aus β-Bromalkylaminsalzen und Thiamiden. S. Gabriel und C. v. Hirsch[6]).

n-Benzyläthylen-ψ-thioharnstoff aus Bromäthylbenzylamin und Rhodanwasserstoff. S. Gabriel und R. Stelzner[7]).

Propylenthioharnstoff (?) aus Allylharnstoffen. A. E. Dixon[8]).

μ-Amidothiazylpropionsäureester aus Thioharnstoff und γ-Brommethylacetessigsäuremethylester. M. Conrad[9]).

Aethylimidothiobiazolin aus Formyläthylthiosemicarbazid. M. Freund[10]).

Imidothiobiazolin aus Formylthiosemicarbazid und Homologe. M. Freund und C. Meinecke[11]).

Diphenylimidothiobiazolin aus Benzoylphenylthiosemicarbazid. W. Marckwald und A. Bott[12]).

Discussion der Formel der Carbothialdine. M. Delépine[13]).

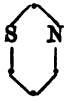
Methylamidotriazsulfol aus Methylthiosemicarbazid. Analog Homologe. M. Freund und H. P. Schwarz[14]).

---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 523. — [2]) J. pr. Chem. 53, 24. — [3]) Ber. 29, 1759. — [4]) Daselbst, S. 2077. — [5]) Daselbst, S. 59. — [6]) Daselbst, S. 2609. — [7]) Daselbst, S. 2385. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 24. — [9]) Ber. 29, 1047. — [10]) Daselbst, S. 2487. — [11]) Daselbst, S. 2514. — [12]) Daselbst, S. 2915. — [13]) Ann. chim. phys. 8, 131; Bull. soc. chim. 15, 898. — [14]) Ber. 29, 2497.

Digitized by Google

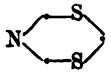
Spaltung des Amidotriazsulfols durch Wasser zu Cyanamid, Schwefel und Stickstoff. M. Freund u. A. Schander [1]).



Trimethylenthioharnstoff aus Allylharnstoffen. A. E. Dixon [2]).

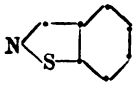
Penthiazoline aus Thioharnstoffen und Brom. A. E. Dixon [3]).

Mercaptomethylpenthiazolin und -ψ-thioharnstoffe aus γ-Chlorbutylamin. A. Luchmann [4]).



Thialdin aus Trimethyltrimethylentriamin und Schwefelwasserstoff. M. Delépine [5]).

Thialdin aus Methylaminoalkohol mit Schwefelwasserstoff. M. Delépine [6]).



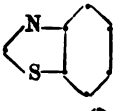
Ammoniumsulfinid aus o-Sulfobenzoësäurediphenylester und Ammoniak. J. Remsen und R. S. Mc Kee [7]).

Anilderivat aus o-Sulfobenzoyldianilid und Phosphorpentoxyd oder Benzoylchlorid. J. Remsen und J. R. Hunter [8]).

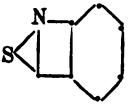
Die Elektrolyse von Toluolsulfonamidmetallen führt zu Benzoësulfonimiden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2.NHMe\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH.$$

F. v. Heyden's Nachfolger [9]).

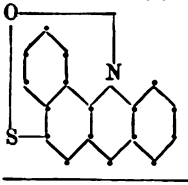


Aus dem Thioanilid des Veratrols mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung. Fr. Brüggemann [10]).



Benzoisothiazol aus Nitrobenzylmercaptan. S. Gabriel und R. Stelzner [11]).

7. Ringglieder: C, O, S, N.



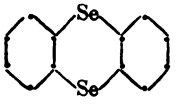
Inneres Anhydrid einer Azoniumsulfosäure. F. Kehrmann und E. Locher [12]).

---

[1]) Ber. 29, 2500. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 17. — [3]) Daselbst, S. 851. — [4]) Ber. 29, 1429 ff. — [5]) Bull. soc. chim. 15, 889. — [6]) Ann. chim. phys. 8, 121. — [7]) Americ. chem. J. 18, 801. — [8]) Daselbst, S. 813, 817. — [9]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 625. — [10]) J. pr. Chem. 53, 254. — [11]) Ber. 29, 162. — [12]) Daselbst, S. 2072.

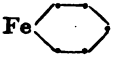
Digitized by Google

8. **Ringglieder: C, X.**

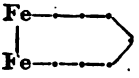


Selenanthren aus Thianthrendisulfon und Selen. F. Krafft und A. Kaschau [1]).

Discussion dieses Ringes für Eisencarbid. E. D. Campbell [2]).



Eisenpentacarbonyl. Discussion der Constitution.



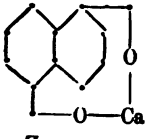
Diferroheptacarbonyl.

Nickeltetracarbonyl. Discussion der Constitution.

Discussion dieser Formel des Nickeltetracarbonyls. A. J. Ferreira da Sylva [3]).

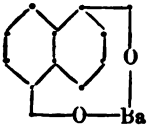
9. **Ringglieder: C, O, X** (nach dem periodischen System geordnet).

Magnesiummalonat. Thermochemisches. G. Massol [4]).



Calciumsalz der 1-5-Naphtalindicarbonsäure. P. Moro [5]).

Zinkmalonat. Thermochemisches. G. Massol [6]).

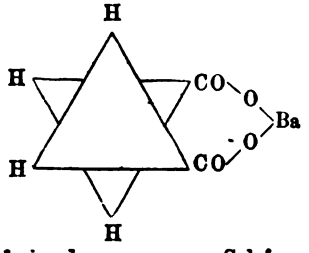


Baryumsalz der 1-5-Naphtalindicarbonsäure. P. Moro [7]).

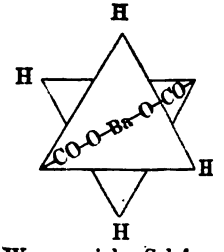
---

[1]) Ber. 29, 443. — [2]) Americ. chem. J. 18, 846. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 837, 838. — [4]) Daselbst, S. 1103. — [5]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 89, 109, 112. — [6]) Bull. soc. chim. 15, 1104. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 96, 107, 113.

Digitized by Google



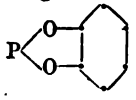
Wasserfreie oder wasserarme Salzform der Bernsteinsäure.



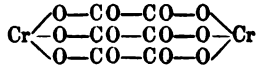
Wasserreiche Salzform

Th. Salzer[1]).

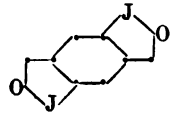
Dimethyltolylphosphorbetaïn. A. Michaelis[2]).



Brenzcatechinester der p-Tolylphosphinsäure. A. Michaelis[3]).

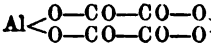


Chromoxydoxalsäure. A. Rosenheim[4]).

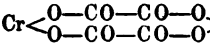


Oxydationsproduct der Tetrajodterephtalsäure. J. Lütjens[5]).

10. Ringglieder: C, O, X, Y.

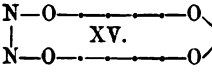


Baryumsalz der Thonerdeoxalsäure. A. Rosenheim[6]).

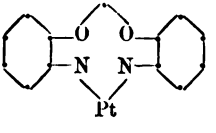


Baryumsalz der Chromoxalsäure. A. Rosenheim[7]).

11. Ringglieder: C, O, N, X.



Baryumsalz des Phenylhydrazinbitartrats. H. Causse[8]).



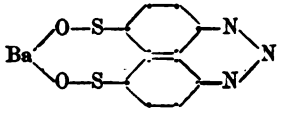
Platinchlorwasserstoffsalz des Tetramethyldiaminophenolkohlensäureesters. Fr. Meyenburg[9]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 449. — [2]) Ann. Chem. 293, 289. — [3]) Daselbst, S. 265. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 203. — [5]) Ber. 29, 2835. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 180. — [7]) Daselbst, S. 203. — [8]) Bull. soc. chim. 15, 663; Compt. rend. 122, 941. — [9]) Ber. 29, 305.

Digitized by Google

12. Ringglieder: C, O, S, N, X.



Baryumsalz der Diazoamidosulfanilsäure. C. Schraube und N. Fritsch [1]).

---

2. Umlagerungen.

E. Cohen machte in der deutschen neuen Bearbeitung von J. H. van't Hoff's „*Chemischer Dynamik*" einige Mittheilungen, auf welche hier hingewiesen werden mufs:

Bestimmung der Molekülzahl, welche sich an einer chemischen Reaction betheiligt. Methode bei veränderlichem Volumen: Einwirkung des *Broms* auf die *Fumarsäure*. Nach dem Resultat ist die Umwandlung bimolekular [2]).

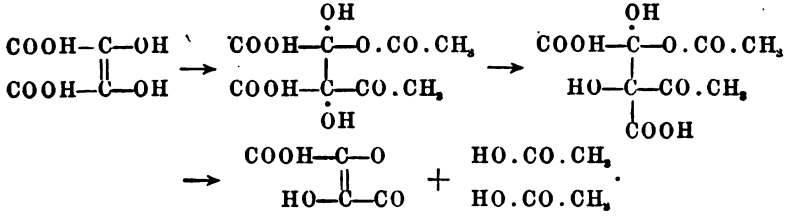
Erörterung des Umwandlungspunktes am Beispiel der vier Modificationen des *Ammoniumnitrates* [3]).

Racematbildung [4]).

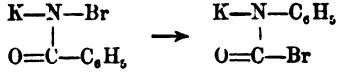
Einfluſs des Druckes auf den Umwandlungspunkt des *Ammoniumnitrates* [5]).

Geringe Mengen Brom (Jod nicht) lagern im Sonnenlicht *Isocrotonsäure* und *Angelikasäure* um, ebenso *Maleïnsäure*. J. Wislicenus [6]).

H. J. H. Fenton [7]) erklärt die Bildung eines Lactons aus der *Dioxymaleïnsäure* beim Behandeln mit Eisessig und Bromwasserstoff durch folgende Umlagerungstypen:



S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [8]) vergleichen die Umlagerung

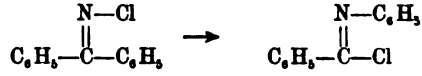


---

[1]) Ber. 29, 293. — [2]) S. 109. — [3]) S. 169, 228. — [4]) S. 174, 258. — [5]) S. 255. — [6]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. 21, 515. — [7]) Chem. Soc. J. 69, 561. — [8]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 114.

Digitized by Google

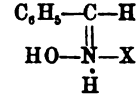
mit der der *Oxime* bezw. ihrer *Chlorderivate*



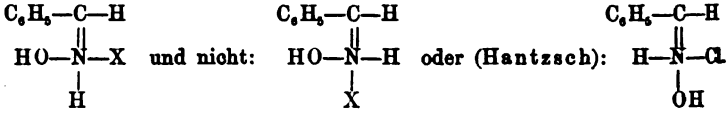
und weisen darauf hin, dafs sie *zuerst* die Anwendung dieser Reaction zur Configurationsbestimmung der Oxime vorgeschlagen haben.

Ch. M. Luxmoore[1]) äufsert sich gelegentlich der Darstellung der Benzaldoximsalze dahin, dafs die Masse des Säureradicales nicht die Unbeständigkeit der Antiform beeinflussen kann, sondern dafs eher die gröfsere Löslichkeit der Antiformen die Umlagerung in die Synform veranlafst. In der Reihe:

$$\begin{array}{l} HX = H_2F_2,\ HCl,\ HBr,\ HJ,\ H_2SO_4 \\ X = HF_2,\ Cl,\ Br,\ J,\ HSO_4 \\ X = 39,\ 35{,}4,\ 80,\ 127,\ 97 \end{array}$$



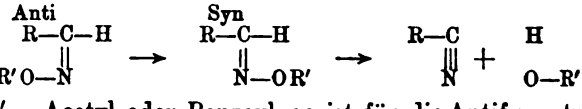
repräsentirt Chlor die kleinste Masse, nur dieses Salz aber wurde in der Antiform isolirt. Bezüglich der Configuration der Salze giebt der Autor der Hypothese von Pickering[2]) gegenüber der von Hantzsch[3]) den Vorzug, d. h. die Salze haben die Hydroxylgruppe an der gleichen Stelle, wie die Oxime, das X aber dem Aldehyd*wasserstoff* benachbart:



G. Minunni und D. Vassallo[4]) verfolgten die Ueberführung von *Oxim*derivaten in Nitrile und organische Säuren:

$$R.CH{:}NO.CO.R = R.C{:}N + R.COOH$$

unter dem Einflufs von trockenem Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur und beobachteten, dafs die stereoisomeren Oxime sich bei dieser Einwirkung gleich verhalten. Es findet daher vor der Spaltung bei der Antiform eine *Umlagerung* statt:



Ist R′ = Acetyl oder Benzoyl, so ist für die Antiform trockener Chlorwasserstoff, für die Synform Alkalicarbonat anzuwenden, um die Zersetzungen zu Nitril und organischer Säure herbeizuführen.

---

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 182. — [2]) Daselbst **63**, 1069. — [3]) Grundrifs der Stereochemie, S. 122, 123. — [4]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 465.

Digitized by Google

A. Hantzsch und B. Hirsch. Ueber intramolekulare Umlagerungen von Diazoniumrhodaniden[1]). Bei halogenisirten Diazorhodaniden vertauscht der ursprünglich am Diazostickstoff gebundene ionisirbare Rhodanrest unter Umständen sehr leicht seinen Platz mit einem im Benzolkerne enthaltenen Halogen:

$$Cl-C_6H_4(CNS)>N\equiv N \longrightarrow CNS-C_6H_4(Cl)>N\equiv N.$$

Aufser den in dem Abschnitt über *„Optische Isomerie"* oben behandelten Umlagerungen *activer* Verbindungen und ihrer *racemischen* Isomeren seien hier noch folgende Specialfälle von Umlagerungen aufgeführt, zu welchen die Literaturangaben in dem Abschnitt über *„Geometrische Isomerie"* mit Hülfe der beigeschriebenen empirischen Formeln aufzusuchen sind.

C_2Cl_6, Perchloräthan. — CBr_4, Tetrachlorkohlenstoff.
C_6H_8O, sym. Dimethylbernsteinsäureanhydride.
$C_{38}H_{32}O_3$, Dibenzaltriacetophenon.
$C_6H_{10}O_4$, sym. Dimethylbernsteinsäure.
$C_8H_{16}O_4$, Methylisopropylbernsteinsäuren.
$C_{10}H_{20}H_4$, Diisopropylbernsteinsäure.
$C_6H_8O_4$, Dimethylfumarsäure.
$C_{19}H_{16}O_4$, Benzoyldiacetylmethanbenzoat.
$C_8H_{10}O_5$, Dimethyltricarballylanhydrosäuren.
$C_8H_{12}O_6$, Dimethyltricarballylsäuren.
$C_9H_{10}O_6$, Diacetbernsteinsäuren.
$C_{12}H_{18}O_6$, Diacetylbernsteinsäureäthylester.
$C_{22}H_{22}O_6$, Dibenzoylbernsteinsäureäthylester.
$C_{25}H_{22}O_7$, Acetylaurin.
$C_4H_4OCl_2$, β-Chlorcrotonsäurechloride.
$C_{10}H_9O_2Br_2$, α-Bromzimmtsäuremethylester.
$C_{11}H_{12}O_2J_2$, β-Thiobenzylcrotonsäure.
$C_8H_{10}N_2$, Acetaldehydphenylhydrazon.
$C_{26}H_{22}N_4$, Benzolphenylhydrazon.
$C_8H_{15}ON$, Tropin.
C_7H_7ON, Benzaldoxim.
$C_{12}H_{17}ON$, β-Butyraldehydoaminoxylol.
$C_{11}H_{13}ON$, Trimethylindolinon.
$C_{12}H_{10}ON_2$, β-Phenylpyridylketoxim.
$C_{23}H_{20}ON_2$, α-p-Toluidophenylessigsäurebenzylidenamid.
$C_{12}H_{23}O_2N$, Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure.
$C_8H_9O_2N$, Methylbenzhydroximsäuren.

[1]) Ber. 29, 947—952.

Digitized by Google

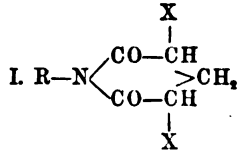
$C_{16}H_{16}O_2N_4$, Dinitrosodiäthylidendianilin.
$C_7H_7O_3N$, Mononitrosoorcin.
$C_{14}H_{19}O_3N$, Methylisopropylbernsteinsäuremonoanilid.
$C_{15}H_{13}O_3N$, α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure.
$C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$, Benzenylbromoximäthylenäther.
$C_6H_6O_4SN_2$, o-Diazobenzolsulfonsäure.
$C_6H_5O_5SN_3$, p-Nitrodiazobenzolsulfosäure (Kaliumsalze).

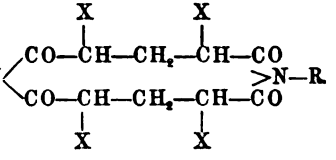
Ferner liegen Beobachtungen über Umwandlungen sogenannter polymorpher, anorganischer Verbindungen vor (s. o. am Schluſs des II. Abschnitts).

3. Polymerisationen.

K. Auwers und K. Orton. Kryoskopische Untersuchungen[1]). Auch die neueren Beobachtungen haben die Entscheidung nicht gebracht, ob das normale Verhalten der orthosubstituirten Phenole davon abhängt, daſs die Raumerfüllung der Ortnosubstituenten die Aneinanderlagerung der Phenolmolekeln verhindert oder ob desmotropisirende Wirkungen anzunehmen sind.

K. Auwers[2]) hat gefunden, daſs neben den normalen *Anilen* (I.) der substituirten Glutarsäuren auch dimolekulare sich bilden. Ob diesen die Structur II. zukommt, muſs vorläufig unentschieden bleiben.





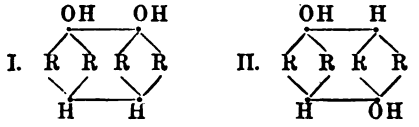
Möglicher Weise ist das β-Naphtil der n-symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 220°) auch dimolekular.

Dimolekulare Anile bezw. p-Tolile und β-Naphtile sind ferner von der α-Methyl-, der $\alpha\alpha_1$-Dimethyl- und Diäthylglutarsäure beschrieben.

W. R. Orndorff u. C. L. Bliss[3]) beobachteten, daſs *Anthranol* sich unter gewissen Umständen zu Dianthranol polymerisire. — Ob letzterem die erste oder die zweite der folgenden Formeln zukommt, wollen sie durch eine stereochemische Ueberlegung entscheiden $\left(R = C_6H_4<^{1}_{2}\right)$:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 337—377. — [2]) Ann. Chem. 292, 197. — [3]) Americ. chem. J. 18, 464.

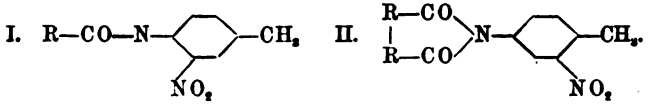
Digitized by Google



Die zweite Formel verdient den Vorzug, weil in ihr die *gleichen* Gruppen so weit als möglich von einander entfernt sind. Zu Gunsten dieser Formel soll ferner der Umstand sprechen, dafs Dianthranol monoklin krystallisirt. Bei einem genauen Studium der *Modelle* der gezeichneten Typen ergiebt sich für I. eine orthorhombische, für II. eine monokline Symmetrie. Die Dianthranolmolekel ist so grofs, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs die Krystallsymmetrie hier durch die Symmetrie der Molekel bestimmt wird.

4. Substitutionen.

A. Miolati und A. Lotti[1]) äufsern sich dahin, dafs die beim *Nitriren* von *Acidylparatoluidinen* hervortretenden Einflüsse der Säureester *räumlicher* Natur seien. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs aus *Acetyl-* oder *Benzoyl*paratoluidin die Verbindung I. entsteht, während *Succinyl*-p-tolil den Körper II. liefert:



W. Vaubel: Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen[2]). Der Autor ist, ebenso wie Bamberger[3]) in Bezug auf den *Nitrirungs*procefs, hinsichtlich der *Bromirung* und Einführung der *Azo*gruppe der Ansicht, dafs diesen *Substitutionen im Kern* eine Anlagerung an die Amidogruppe vorangeht. Seine *Benzoloonfiguration* zeigt, dafs die Amidogruppe durch eine einfache Drehung den betreffenden Substituenten nach o- oder p- versetzen kann. Diese Drehung wird aber durch Zusatz einer gröfseren Säuremenge erschwert, denn je gröfser die Masse, bezw. Menge der umgebenden Molekeln, um so schwieriger ist das Zurseitedrängen der letzteren. In solchen Fällen wird die Substitution leichter in m-Stellung erfolgen, da alsdann nur eine kaum merkliche Bewegung nothwendig ist. Auch das auffallende Verhalten einiger m-Verbindungen ist so erklärlich, da gerade in der m-Stellung

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 264. — [2]) J. pr. Chem. 53, 241, 245. — [3]) Ber. 28, 399.

Digitized by Google

befindliche Substituenten die der weiteren Substitution vorhergehende Anlagerung verhindern können. Wie die Benzolconfiguration des Verfassers die erschöpfende *Chlorirung* des Benzols und seiner Homologen veranschaulicht, ist am Beispiel der Heptachlortoluole erläutert: $Cl_2CH.C_6Cl_5$ und $Cl_3C.C_6Cl_4H$. Die der Chlorirung widerstrebenden beiden letzten Wasserstoffatome sind die im Configurationssymbol am schwersten zugänglich erscheinenden.

W. Vaubel[1]) deutet ferner die bei der *Bromirung* des asym. *m-Xylidins* bezw. seines Acetylderivates beobachteten Substitutionsvorgänge mit Zugrundelegung seiner Benzolconfiguration.

---

5. Additionen.

Th. Salzer: Eine Krystallwasser-Theorie[2]). — Der Verfasser läfst sich von folgender Betrachtung leiten: „Wenn eine zweibasische Säure durch ein zweiwerthiges Metallatom gesättigt wird, so mufs dabei eine *Ringschliefsung* stattfinden, welche je nach der Lage der beiden elektronegativen Hydroxylgruppen nur eine geringere oder stärkere Spannung bedingt; wird nun die Spannung so grofs, dafs sie mit der Krystallbildung unvereinbar wäre, so scheint mir, dafs sie durch Aufnahme von Krystallwassermolekeln als Trägerin der chemischen Affinität verringert werden kann. Nach erfolgter Krystallbildung können die Wassermolekeln unnöthig werden, so dafs das Salz verwittert, oder sie bleiben, ganz oder theilweise, so nothwendig, dafs sie nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden können (sog. Halhydratwasser)." Von den aufgestellten Regeln interessirt uns hier Nr. VI, nach welcher alle organischen zweibasischen Säuren, bei welchen die Carboxyle sehr nahe an einander liegen, wasserarme Salze liefern, dafs dann durch Zwischenlagerung von Atomgruppen der Wassergehalt der betreffenden Salze erhöht wird; ferner, dafs die maleïnoiden Salze wasserärmere Salze geben, als die isomeren fumaroiden. An den Säuren der *Truxill*gruppe, der *Maleïnsäure*gruppe, der *Bernstein*säure und anderen Gruppen werden diese Regeln verfolgt. Die bei Fett-, Glycol-, Oel- und Benzolsäuren gezeigte Abhängigkeit des Wassergehaltes der Salze von der Art der Raumerfüllung der Säuremolekel kann zur Zeit durch eine Regel nicht ausgedrückt werden. Salzer fafst daher nur die Thatsachen dahin zusammen, dafs die Calciumsalze jener organischen Säuren,

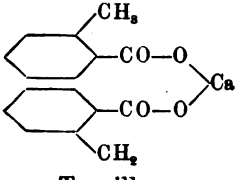
[1]) J. pr. Chem. 53, 552. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 441—455.

Digitized by Google

welche die *Methylgruppe* enthalten, ihren Wassergehalt nicht verändern, wenn das Methyl durch ein anderes *normales* Alkyl ersetzt wird.

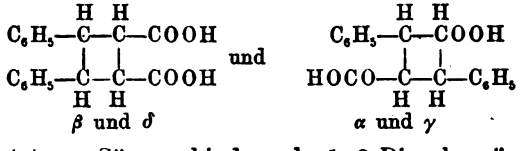
Beziehungen zwischen der Configuration und dem Wassergehalt der Salze der *Angelica- und Tiglinsäure* gaben Th. Salzer[1]) ein seinen „Regeln" widersprechendes Resultat.

Den Einfluſs der *Ortho*substituenten auf die Krystallwassermenge der Salze von substituirten *Benzoësäuren* illustrirt derselbe Autor[2]) an einigen charakteristischen Beispielen. So enthalten diese (ortho) Calciumsalze fast durchgängig nur 2 Mol. H_2O, während die Paraisomeren mehr binden. Der Erklärungsversuch:



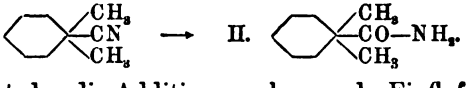
„die Alkyle legen sich nach auſsen", würde eine freie Rotation der Säuremolekel um ihre Axe ausschlieſsen und verlangen, daſs eine zweite Orthosubstitution in wieder ausgleichender oder entgegengesetzter Weise wirkt, was zur Zeit nicht nachweisbar ist.

Truxillgruppe: $(C_6H_5)_2C_4H_4(COOH)_2$.



Die Salze letzterer Säuren binden als 1:3-Dicarbonsäurederivate: α) $BaA + 8^1/_2H_2O$; γ) $BaA + 11H_2O$; $CaA + 6^1/_2H_2O$ mehr Wasser als jene der 1:2-Säuren (β- und δ-Truxillsäure), und zwar scheinen in der γ-(= cis-, trans-) Säure die Carboxyle am weitesten von einander entfernt zu sein. Die Salze der β-Säure scheinen freilich nur aus kochender Lösung abgeschieden. Th. Salzer[3]).

V. Meyer[4]) beobachtete, daſs entgegen den Angaben von Küster und Stallberg[5]) das *Cyanmesitylen* (I.) durch 72stündiges Kochen mit alkoholischem Kali mit guter Ausbeute in das *Amid* (II.) verwandelt werden kann:



Immerhin bleibt der die Addition erschwerende Einfluſs der beiden orthoständigen Methyle in zeitlicher Beziehung bestehen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 455. — [2]) Daselbst, S. 444. — [3]) Daselbst, S. 447. — [4]) Ber. 29, 834. — [5]) Ann. Chem. 278, 208.

Digitized by Google

6. Abspaltungen.

W. Lossen und W. Riebensahm[1]) verfolgten den quantitativen Verlauf der Zersetzung der beiden *Dibrombernsteinsäuren* durch Wasser und fanden, dafs dabei *drei* Processe sich abspielen.

Zersetzungsproducte:

I. HBr, $C_4H_3BrO_4$
II. HBr, CO_2, C_2H_4O
III. HBr, $C_4H_6O_6$ (Trauben- und Mesoweinsäure).

Procefs I. ist bei der Dibromsäure erheblich stärker als bei der Isosäure.
„ II. „ „ „ „ geringer „ „ „ „
„ III. „ „ „ „ „ „ „ „

Aus der Dibromsäure entsteht vorwiegend *Mesoweinsäure*, aus der Isosäure vorwiegend *Traubensäure*.

E. Cohen[2]) gab Details über die Zersetzung der *Dibrombernsteinsäure* und *Isodibrombernsteinsäure*, sowie von Gemischen beider Säuren bei 50° durch Wasser, ferner über den Einfluss der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der *Dibrombernsteinsäure*[3]).

$H-C-C_9H_{17}O_2$
$H-C-Cr$

Fr. Krafft[4]) ist der Ansicht, dafs *Monobromundecylensäure* aus Undecylensäurebromid in zwei Modificationen entsteht, von denen die gezeichnete gegen *alkoholisches Kali* relativ *beständig* ist.

W. Vaubel[5]) erklärt mit seiner *Benzolconfiguration* die *Abspaltung* von *Kohlensäure* bei der *Reduction* verschiedener *Nitro-* und *Dinitrobenzoldicarbonsäuren*. Die Thatsachen sind in folgenden Regeln ausgedrückt:

a) Eine Abspaltung der Carboxylgruppe, bezw. ein Ersatz durch Wasserstoff findet nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Carboxylgruppe in m-Stellung zu derselben befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur anziehenden Nitro- bezw. Aminogruppe in p-Stellung stehen mufs.

b) Ist dies nicht der Fall, so findet eine Abspaltung nur dann statt, wenn sich zwei negative Gruppen (COOH und NO_2) in den o-Stellungen oder in o- und p- zur Carboxylgruppe befinden.

Derselbe Autor äufserte sich über die Regelmäfsigkeiten[6]), welche sich in der *Zersetzlichkeit* von *Phenol*carbonsäuren in Gegen-

---

[1]) Ann. Chem. 292, 309. — [2]) Neue deutsche Bearbeitung von J. H. van't Hoff's Studien zur chemischen Dynamik, S. 117. — [3]) Daselbst, S. 131. — [4]) Ber. 29, 2239. — [5]) J. pr. Chem. 53, 549—552. — [6]) Daselbst, S. 556.

Digitized by Google

wart organischer *Basen* gezeigt haben, indem er die *Ablenkungen* charakterisirt, die durch eine Aufhebung der Anziehungen zwischen Hydroxyl und Carboxyl bedingt werden, wenn letzteres verestert oder in Anilid verwandelt wird.

7. Hydrolyse.

E. Cohen macht in dem im vorigen Capitel citirten Buch[1]) folgende Angaben über *Verseifungs*geschwindigkeiten. Aus dem Material geht hervor, dafs die verseifende Wirkung des Hydroxylions rund tausendmal stärker ist als diejenige des Wasserstoffions. Proportionalität zwischen der Wirkung dieser Ionen ist nicht zu erkennen. Während bei der Verseifung durch Natron die Geschwindigkeiten mit steigendem Molekulargewicht des Esters abnehmen, ist dem nicht so bei der Verseifung durch Säuren.

R. Wegscheider[2]) vertheidigt sich gegenüber Bredig[3]), dafs er nicht nur *spannende*, sondern auch *schützende* (klemmende) Wirkungen für die Beziehungen zwischen *Esterbildung* und *Verseifung* für möglich erachte, aber wegen der Unmöglichkeit, zwischen diesen beiden Annahmen eine Entscheidung zu treffen, die von V. Meyer gegebene auf mechanistischen Prämissen beruhende Schlufsfolgerung für unzulässig halte. Er schliefst sich demnach für den besprochenen Fall der von Bredig in allgemeinerer Form geäufserten Anschauung an.

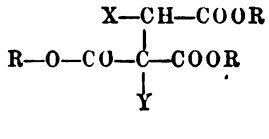
E. Hjelt[4]) bestimmte die *Verseifungs*geschwindigkeit von *alkylirten Malonestern* und fand, dafs Aethyl-, Propyl-, i-Butyl- und Allyl-Malonsäurediäthylester fast ebenso leicht wie der Malonester selbst, Isopropyl- und Benzyl-Malonester dagegen schwieriger und die Dialkyl- (Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Allylisopropyl-) Ester sehr langsam verseift werden. Dafs räumliche Verhältnisse in der Molekel hier, wie in vielen anderen, in der letzten Zeit von C. A. Bischoff, V. Meyer u. A. untersuchten Reactionen sich geltend machen, ist dem Autor offenbar, ebenso dafs die *Stärke* der Säure nicht mafsgebend ist.

Ferner macht E. Hjelt[5]) Angaben über die *Verseifungs*geschwindigkeit folgender *drei*basischer Säuren:

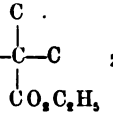
---

[1]) S. 125. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 302. — [3]) Daselbst, S. 154. — [4]) Ber. 29, 110—111. — [5]) Daselbst, S. 1867—1869.

Digitized by Google

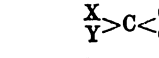


X	Y	
H	H	69,6 Proc.
CH_3	H	44,0 „
C_6H_5	H	40,8 „
H	C_2H_5(?)	25,3 „
CH_3	C_2H_5	17,0 „

Ebenso wie bei den *zwei*basischen, ist hier der verzögernde Einfluſs der Gruppe  zu erkennen.

Ferner wurden verglichen *Citronen-*, *Aconit-* und *Camphoron*säuretriäthylester, wonach für letzteren die Bredt'sche Formel berechtigt erscheint.

E. Hjelt[1]) vervollständigte auch die *Verseifungs*resultate der substituirten *Malon*ester und erhielt folgende Reihe:



Den deutlich ersichtlichen Einfluſs der Substituenten führt der Verfasser auf ihre Ausdehnungs*gestalt* in der Molekel zurück, und er kommt so zu der Auffassung Bischoff's von Atomcollisionen als Ursache der verschiedenen Einflüsse.

X	Y	
C_2H_5;	H	= 0,165
H;	H	= 0,156
C_6H_5;	H	= 0,148
C_2H_5;	H	= 0,133
C_3H_7;	H	= 0,123
CH_3;	H	= 0,106
$C_6H_5CH_2$;	H	= 0,093
iC_4H_9;	H	= 0,067
iC_3H_7;	H	= 0,041
C_2H_5;	C_2H_7	= 0,041
C_2H_5;	C_2H_5	= 0,039
C_2H_5;	iC_3H_7	= 0,038
C_2H_5;	C_3H_5	= 0,033
C_2;	CH_3	= 0,022

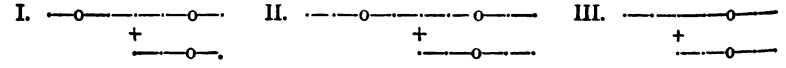
8. Verkettungen.

I. Kohlenstoff-Kohlenstoff.

C. A. Bischoff (Studien über Verkettungen, III)[2]) verfolgte quantitativ die Combinationen:

I. Na-Malonsäuredi*methyl*ester mit Chloressigsäure*methyl*ester.
II. Na-Malonsäuredi*äthyl*ester mit Chloressigsäure*äthyl*ester.
III. Na-Acetessigsäure*äthyl*ester mit Chloressigsäure*äthyl*ester.

Dabei entstehen neben den *normalen* Producten[3]):

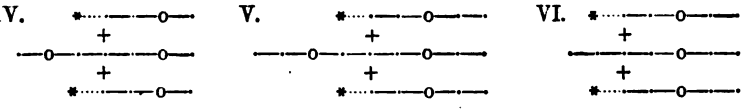


[1]) Ber. 29, 1864—1867. — [2]) Daselbst, S. 966—972. — [3]) Die Punkte bedeuten Kohlenstoffatome.

Digitized by Google

auch disubstituirte:

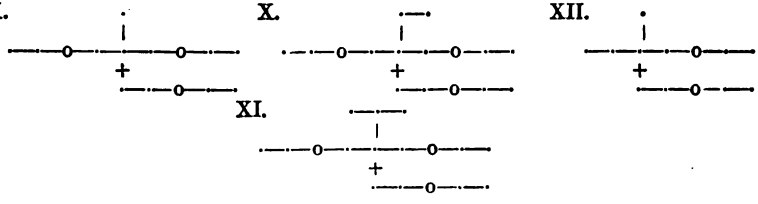
IV. V. VI.



Verwendet man statt des *Chloressigesters α-Brompropionsäureester*, so bleibt die *zweite* Reactionsgruppe (IV. bis VI.) aus. Dies wird auf die Verstärkung der Collision 1 mit 5 zurückgeführt, wie sie aus der mit * bezeichneten Position (CH_3) zu ersehen ist. Die Verkettung des Restes des Chloressigsäureesters mit Natrium*methyl*acetessigester (VIII.), Natriummethyl-(IX.), -äthyl-(X.) malonsäurediäthylester wird in folgender Reihe immer schwieriger und tritt bei Isopropylmalonester (XI.) schon fast gar nicht mehr ein, gleichgültig, ob die *Methyl-* oder *Aethyl*ester mit Chlor-*oder* Bromessigester verkuppelt werden sollen [1]).

IX. X. XII.

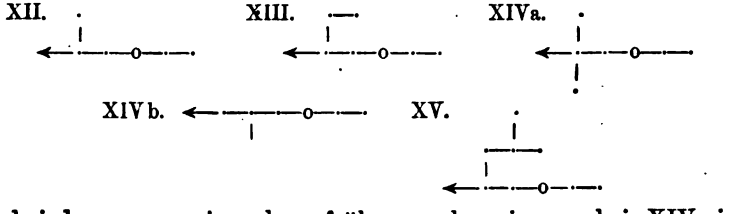
XI.



Dafs X. dynamisch begünstigter ist als VIII., obwohl der Zahlenposition nach die gleiche Besetzung der kritischen Stellen (1—5) vorliegt, mufs darauf zurückgeführt werden, dafs das *Ausweichen* in X. durch die Anwesenheit *dreier* O—C_2H_5-Gruppen *erleichtert* wird, während in VIII. nur *zwei* solche durch *Sauerstoff* angekettete Gruppen vorhanden sind. Ferner wurden sorgfältig quantitativ studirt die Verkettungen (IV. und V. Abhandlung) [2]) von α-Brom-*propion-* (XII.), *-butter-* (XIII.), *-isobutter-* (XIV., a und b) und *-isovalerian*säureäthylester (XV.):

XII. XIII. XIVa.

XIVb. XV.

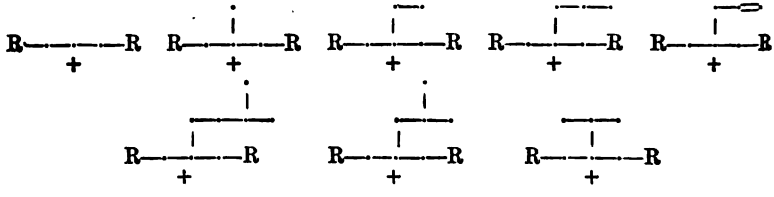


Hierbei kommen, wie schon früher nachgewiesen, bei XIV. in Folge intermolekularer Umwandlung Verkettungen in der β-Stelle

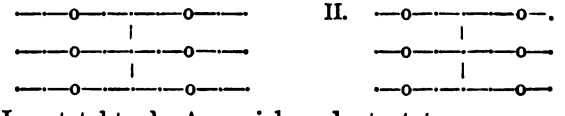
[1]) Ber. 29, 977. — [2]) Daselbst, S. 972—989.

Digitized by Google

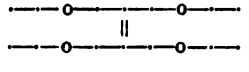
als *Haupt*reaction (XIVb.) in alkoholischer Lösung in Betracht. Die genannten vier Halogenfettsäureester wurden combinirt mit den Natriumverbindungen der folgenden monosubstituirten Malon- und Acetessigsäureäthylester: Methyl, Aethyl, Propyl (n- und i-), Isobutyl, Isoamyl und Allyl. Aus den tabellarisch und in Diagrammen (Fractionscurven) wiedergegebenen Resultaten geht hervor, dafs sich die früher als „kritische Stellen" nachgewiesenen Positionen 1—5 und 1—6 bei mehrfacher Besetzung durch Kohlenstoff *stets hindernd* für die Verkettung zeigen. Die sub XII. bis XV. skizzirten Reste ordnen sich, so wie sie oben angeordnet sind, in Bezug auf die Leichtigkeit der Verkettung. Der Unterschied zwischen Malon- und Acetessigester zeigt sich deutlich schon bei XIV., indem *Acet*essigester- und Isobutteresterreste sich nur in minimem Betrage verketten. Der Einfluſs der in den Malonester eingeführten *Alkyle* zeigt sich in folgender Reihe, welche mit dem dynamisch günstigsten beginnt und mit dem die gröfste Collision hervorrufenden schliefst, im vollen Einklang mit den Thatsachen (R = O—CH_2—CH_3) (+ = Verkettungstelle).



Weiter wurden studirt die *Kuppelung* von *Malon*säureestern mittelst *einfacher* Bindung[1]). Hierbei zeigt sich der grofse Einfluſs (sogenannte Fernwirkung = räumliche Nähe) der *Aethyl*gruppe im Vergleich zur *Methyl*gruppe, wenn diese als *Ester*radicale fungiren, indem das Gebilde I. trotz verschiedentlich abgeänderter Versuchsbedingungen *nicht*, das an Collisionen ärmere (II.) dagegen verhältnifsmäfsig *leicht* entsteht:



Statt I. entsteht als Ausweichproduct stets

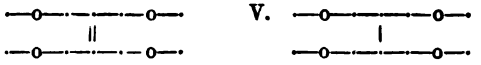


(Dicarbintetracarbonsäureester).

[1]) Ber. 29. 1276—1280.

Digitized by Google

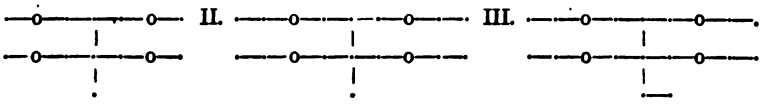
Die Kuppelung von Malonsäuredi*methyl*estern mittelst *doppelter* Bindung[1]) liefert statt des dem obigen Producte III. entsprechenden Körpers IV:



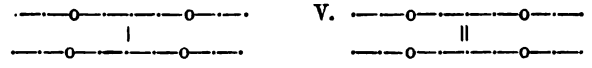
bei mehreren Reactionen, welche zu diesem Körper führen könnten, das Gebilde II. und zwar begünstigt die Anwendung von *Brom*malonester die Entstehung von II., die von *Chlor*malonester jene von IV. und V.

Bei der Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittelst *doppelter* Bindung[2]) zeigte es sich, dafs der zuvor erwähnte Unterschied zwischen Chlor- und Bromsubstituten durch die dynamische Wirkung des *Aethyl*restes *aufgehoben* wird. Die aus dem Vergleich der obigen Schemata I. bis IV. resultirenden *Collisionsverhältnisse* lassen dies vollständig verstehen.

Weiter wurden aufgeklärt durch quantitative Ermittelung der Umsetzungsproducte die Combinationen, welche zu Estern der *Methyl-* und *Aethylacetylentetracarbonsäure* führen sollten[3]):



Zur Erzeugung dieser Systeme wurden *verschieden*artige Combinationen benutzt. Die gezeichneten normalen Verkettungsproducte sind, wo sie überhaupt auffindbar waren, in sehr untergeordnetem Betrage entstanden, was sich aus den Collisionshäufungen erklärt. In Bezug auf die Ausweichproducte haben sich interessante Einflüsse des Verhaltens der *Chlor*ester gegenüber dem *Brom*ester ergeben. Ferner wurde ein merkwürdiger Unterschied constatirt, je nachdem die Umsetzungen in *alkoholischer* oder in *Xylol*lösung vorgenommen wurden. Der Chlormalonester reagirt nur in *Xylol*lösung dem Bromester gleich, nicht aber in *Alkohol*lösung. In letzterer entsteht als Ausweichproduct das Gebilde IV., in ersterer der ungesättigte Ester V.:



Es wurde endlich noch der *quantitative* Verlauf der Synthesen von Estern *fünf-*, *sechs-* und *siebenbasischer* Fettsäuren studirt[4]).

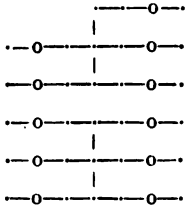
---

[1]) Ber. 29, 1280—2286. — [2]) Daselbst, S. 1286—1293. — [3]) Daselbst, S. 1504—1521. — [4]) Daselbst, S. 1741—1750.

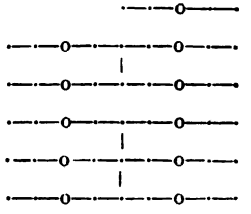
Digitized by Google

Die Ingredienzien waren substituirte Na- und Chlor- bezw. Brommalonsäurederivate. Dabei zeigte sich, dafs die nach den Collisionen zu erwartenden Schwierigkeiten deutlich hervortreten, dafs zur Ueberwindung derselben *Brom* besser als *Chlor* geeignet ist, und dafs insbesondere *vermehrte* Hindernisse eintreten, wenn man die Synthesen mit den *Aethyl*estern als mit den *Methyl*estern vornimmt. Als Ausweichproducte traten die schon bei den Synthesen von Alkylsubstituten des Aethantetracarbonsäureesters (s. o. III. und IV.) beobachteten auf. Die Collisionen 1—5 und 1—6 der erwarteten Systeme sind aus folgenden Schemata zu ersehen:

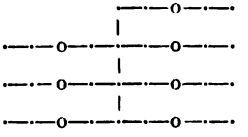
Methylreihe



Aethylreihe



Bei dem Versuch, die Bildung des Systems



quantitativ zu verfolgen, zeigte es sich, dafs hier die *Grenze* der Verkettungsstadien erreicht ist, da sich der zuletzt formulirte Körper *nicht* mehr *ohne Zersetzung* isoliren liefs. —

Nach W. H. Perkin jun.[1]) geben Methylisopropyl-α-bromessigester und Natriummalonsäureester Isopropylpropantricarbonsäureester, d. h. denselben Ester, den auch Isopropylacrylsäureester liefert:

$$(CH_3)_2CH-\underset{\displaystyle COOAe}{\underset{|}{C}}=CH_2 + CH_2(COOAe)_2 = (CH_3)_2CH-\underset{\displaystyle COOAe}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH(COOAe)_2$$

Der Autor nimmt daher an, dafs der α-Bromester zunächst in den Isopropylacrylester gespalten wird. Auch hier liegen offenbar dynamische Einflüsse auf die intermolekulare Umlagerung vor.

C. Montemartini[2]) constatirte folgende Verkettungsreactionen des *γ-Chlorbutter*säureesters:

---

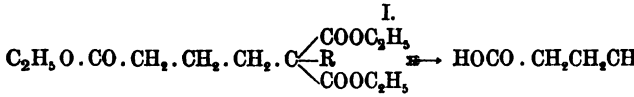
[1]) Chem. News 74, 108. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 259—290.

Digitized by Google

1. Mit Natriummalonester bildet sich nur ein dreibasischer Ester, welcher zu Adipinsäure abgebaut werden kann.

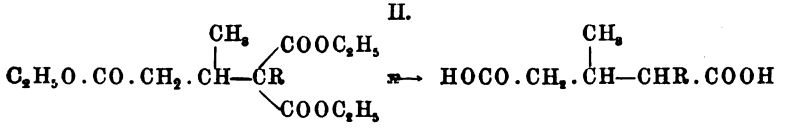
2. Mit Natriummethyl(äthyl)malonester entsteht das normale Product (I.), welches zu α-Alkyl*adipin*säure führt:

I.



daneben aber findet eine intermolekulare Umlagerung statt, so dafs

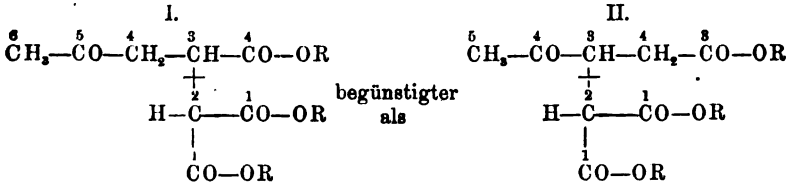
II.



schliefslich α-Alkyl-β-methyl*glutarsäuren* erhalten werden.

W. O. Emery[1]) constatirte, dafs *β-Bromlävulin*säureester mit *Natrium*malonsäureester so reagirt, als ob das Brom in der α-Stellung befindlich wäre. Danach erscheint

I. II.



was genau mit der dynamischen Hypothese von C. A. Bischoff übereinstimmt. Denn in II. sind die kritischen Stellen 1 und 5 doppelt besetzt, in I. dagegen ist ein Ausweichen möglich, da die *eine* Verzweigung zwar bis 5 und 6, die andere aber nur bis 4 geht. Wie sich Natriumacetessigester verhält, ist noch nicht vollständig aufgeklärt[2]).

Die Schwierigkeiten, die Malonester bei gewissen Verkettungen zeigt, sind noch mehrfach beobachtet worden. Sie alle lassen sich mit den Begriffen der Collisionen der kritischen Stellen leicht vereinbaren. Dahin gehören die Beobachtungen von K. Bredt[3]) über Bromtrimethylbernsteinsäureester, von K. Auwers[4]) über Brommethyläthylessigsäureester und über die Combination von Natriumisopropylmalonester mit β-Jodpropionester[5]).

S. Reformatsky (Zur Synthese der *β-Oxysäuren*)[6]) giebt

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 308. — [2]) Daselbst, S. 560. — [3]) Ann. Chem. 292, 121. — [4]) Daselbst, S. 154, 183. — [5]) Daselbst, S. 217. — [6]) J. pr. Chem. 54, 469—477.

Digitized by Google

eine Zusammenstellung der Umsetzung von Chlor-, Brom-, Jodessig-, α-Brompropion-, -butter-, -isobutter- und -isovaleriansäureester mit *Aldehyden* und *Ketonen*. Wie die Tabelle zeigt, sind die Resultate nicht direct vergleichbar, da die Reactionsbedingungen und die Dauer der Einwirkungen zu verschieden waren. Mit Recht schliefst daher der Autor seine Erörterungen über die Wirkung der Alkylgruppen damit, dafs man bis jetzt noch keine bestimmte Verallgemeinerung bezüglich des dynamischen Einflusses, den die verschiedenen Gruppen auf diesen Reactionsverlauf haben, machen kann.

V. Meyer und G. Pavia[1]) formuliren die bei der *Acetylirung* von *Benzol*kohlenwasserstoffen beobachteten Erscheinungen zu folgender Gesetzmäfsigkeit: Die *zweifache* Acetylirung verläuft dann glatt und nahezu quantitativ, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann. Da, wo *eine* Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen treten kann, wo dies aber nach der Constitution des Kohlenwasserstoffes nicht nothwendig der Fall zu sein braucht, *kann* eine *zwei*malige Acetylirung, jedoch nur in ganz *beschränktem* Mafse, eintreten.

K. Weifse[2]) versuchte, vom *Triphenylcarbinol* ausgehend, Tetrasubstitute des Methans zu erhalten. *Nicht* angekettet konnten werden $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_5}{R}$, R = Nitrothiophen, Dibromthiophen, Benzol, Toluol, Anisol, Naphtalin; dagegen liefsen sich einführen: R = Methylthiophen, Aethylthiophen (Ausbeute geringer!), Chlor-, Jodthiophen. Der Umstand, dafs selbst der „grofse" Atomcomplex C_4H_3SJ neben drei Phenylgruppen an *einem* C-Atom Platz findet, veranlafst den Autor anzunehmen, dafs vielleicht auch hier, wie bei den atomreichen aliphatischen Ketten, nur ein Theil der Radicale sterisch wirkt.

II. Kohlenstoff-Sauerstoff.

H. Goldschmidt (Untersuchungen über die Esterbildung)[3]) bringt neue Beweise dafür, dafs die *katalytische* Wirkung der Säuren bei der Esterbildung durch die Wasserstoffionen bedingt ist und betrachtet die *directe* Esterbildung (ohne Zusatz einer als Katalysator wirkenden Säure) als einen Fall von Autokatalyse (vergl. dagegen F. G. Donnan)[4]).

---

[1]) Ber. 29, 2565; vergl. daselbst, S. 847, 1413. — [2]) Daselbst, S. 1403. — [3]) Daselbst, S. 2208—2213. — [4]) Daselbst, S. 2422.

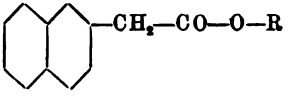
Digitized by Google

J. Tafel. Ueber die sogenannte „indirecte Esterbildung“ [1]). Das Resultat der Versuche läfst sich dahin präcisiren, dafs die *Theorie* der *indirecten* Esterbildung durch *Chlormethyl* der thatsächlichen Grundlage entbehrt.

E. Petersen. Ueber „indirecte Esterbildung“ [2]). Bemerkung zur vorigen Arbeit von J. Tafel.

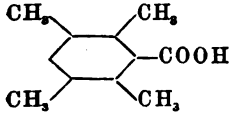
R. Wegscheider: Zur Theorie der Esterbildung [3]), macht zu der Auffassung von A. Angeli [4]) (Annahme von *Additions*producten bei diesem Procefs, sowie bei der Verseifung von Säurechloriden und Nitrilen) die Bemerkung, dafs *diesem* Autor *seine* [5]) *früher* erfolgten Darlegungen nicht bekannt waren.

O. Blanck [6]) theilt mit, dafs die Neigung der *β-Naphtylessigsäure* zur Esterbildung sehr grofs sei und schon durch Kochen der alkoholischen Lösung Veresterung erfolgte:



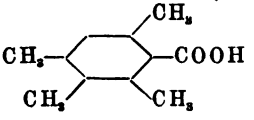
V. Meyer [7]) constatirte, dafs sowohl Durolcarbonsäure (I.) als Isodurolcarbonsäure (II.) keine Ester in der *Kälte* liefern, dafs dagegen I. in der *Hitze* analog der Mesitylencarbonsäure 60 Proc. Ester giebt:

I.



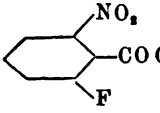
Schmelzpunkt 178°,

II.

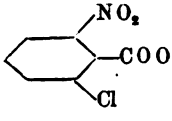


Schmelzpunkt oberhalb 150°.

Die Mesitylencarbonsäure liefert bei 0° in 12 Stunden keinen Ester, wohl aber bei längerer Zeit: 7 Tagen und Nächten = 26 Proc., 14 Tagen und Nächten = 46 Proc. Ester. Symmetrische Trinitrobenzoësäure gab auch nach 30 Tagen und Nächten keinen Methylester.



Fluornitrobenzoësäure, giebt in der Kälte nur 2 Proc., in der Hitze 67 Proc.



Chlornitrobenzoësäure giebt weder in der Kälte noch in der Hitze Ester.

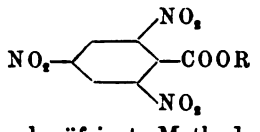
---

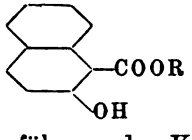
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 592—598. — [2]) Daselbst 20, 331. — [3]) Ber. 29, 2201. — [4]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [1], 84. — [5]) Monatsh. Chem. 16, 130, 137, 148. — [6]) Ber. 29, 2375. — [7]) Daselbst, S. 831.

Digitized by Google

Das auffallende Verhalten des *Fluors* veranlafst die Autoren zu dem Hinweis, dafs sich dieses Element, entsprechend seinem niedrigen Atomgewicht, in Bezug auf das Estergesetz dem Methoxyl und Hydroxyl anschliefst und ganz verschieden von Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe wirkt. Sie meinen daher, dafs die Gröfse des Atomgewichtes für die Raumerfüllung der Elemente in den organischen Verbindungen im Sinne der Stereochemie von mafsgebendem Einflusse sei, so dafs die Elemente und Gruppen, welche kleinere Atom- bezw. Molekulargewichte haben, auch zugleich die räumlich kleineren seien und umgekehrt. Die „Gröfse der Radicale" im stereochemischen Sinne halten die Verfasser für oftmals verschieden von der „relativen Raumerfüllung" im Sinne der Kopp'schen Forschungen.

V. Meyer. Sterische Wirkung atomreicher Alkyle auf die Esterbildung[1]). Die hindernde Wirkung der *normalen Alkyle* bei der *Ester*bildung und ähnlichen Reactionen wird nur durch das *erste* Kohlenstoffatom ausgeübt. Der Beweis hierfür wird darin gefunden, dafs die *Cetyl*ester folgender Säuren aus den entsprechenden *Silber*salzen leicht entstehen:

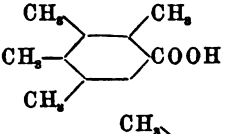




Als zweckmäfsigste Methode der Ausführung der *Veresterungs*probe mit Alkohol hat sich[2]) das zuerst von E. Fischer empfohlene Verfahren (Alkohol mit 3 Proc. Salzsäure sättigen und 3 bis 5 Stunden am Kühler kochen) bewährt, da hiernach aus den o—o-substituirten Säuren niemals Ester in irgend welcher Menge erhalten werden.

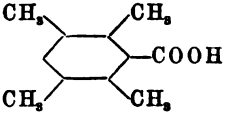
Weiterhin theilen V. Meyer und L. Wöhler[3]) mit, dafs Isodurolcarbonsäure, Schmelzpunkt 164°, keinen Ester (Fischer's Methode),

Prehnitolcarbonsäure, Schmelzpunkt 165°,



quantitativ Ester (Fischer's Methode),

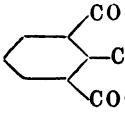
Carbonsäure des festen Durols, Schmelzpunkt 179°,



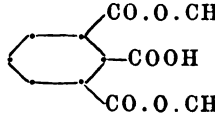
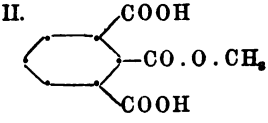
keinen Ester giebt.

[1]) Ber. 29, 1399. — [2]) Daselbst, S. 1400. — [3]) Daselbst. S. 2569—2573.

Digitized by Google

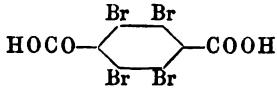
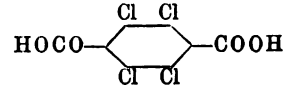
V. Meyer. Esterbildung der Hemimellithsäure[1]). — In der *Hitze* bildet sich der *Tri*methylester  , während in der *Kälte* Dimethylester entsteht, was der Autor auf die *Anhydrisirbarkeit* der Säure zurückführt. Damit hängt auch zusammen, dafs der hindernde Einfluſs bei der *Carboxyl*gruppe nicht wie bei den übrigen Radicalen (F, OH, CH_3 einerseits, Cl, Br, J, NO_2 andererseits) in jedem einzelnen Falle nach dem *Gewicht* des Radicales vorausgesagt werden kann.

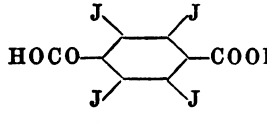
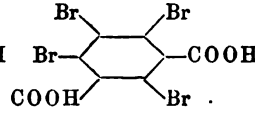
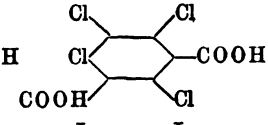
Nach C. Graebe und M. Leonhardt[2]) bildet die Hemimellithsäure *direct* nur den Dimethylester (I):

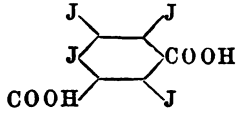
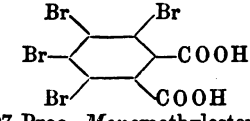
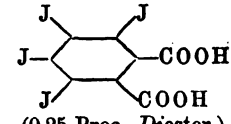
I.  II. 

Das Anhydrid liefert mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff ein Gemenge von Mono- und Trimethylester. Der Monoester (II.) entsteht allein aus dem Anhydrid und Methylalkohol. Demnach stimmt das Verhalten überein mit V. Meyer's Regel.

E. Rupp[3]) constatirte, dafs bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure folgende Säuren *keine* Ester liefern:

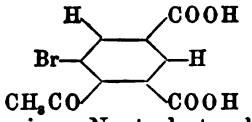
  

(97 Proc. *Mono*methylester.) (0,25 Proc. *Di*ester.)

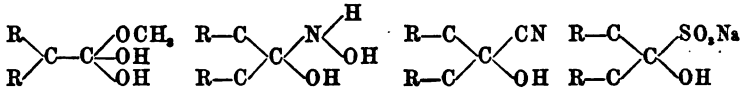
Th. Zincke und Br. Francke[4]) schliefsen nach der V. Meyer'schen Esterificationsregel, dafs die *Acetobromisophtal-*

[1]) Ber. 29, 1401. — [2]) Ann. Chem. 290, 217, 225. — [3]) Ber. 29, 1625—1634; vergl. J. van Soon und V. Meyer, daselbst, S. 839—845. — [4]) Ann. Chem. 293, 123.

Digitized by Google

säure die Constitution  besitzt, da sie in fast *quantitativer* Ausbeute einen Neutralester liefert.

A. Angeli[1]) vergleicht die *Esterbildung*, die *Oximirung*, die Anlage von *Blausäure* an Ketone und die Addition von *Bisulfit* an letztere:

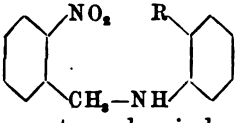


Nach seiner Ansicht handelt es sich in allen diesen Fällen darum, dafs die R die Addition der Agentien verhindern.

C. A. Bischoff[2]) vergleicht seine Resultate bei *Verkettungs*störungen mit den von V. Meyer bei den *Veresterungen* gewonnenen und glaubt, die Erscheinung, dafs Verkettungen ausbleiben, wenn an kritischer Stelle CH_3 steht, aber wieder eintreten, wenn an dieser Stelle —COOR steht, hänge nicht von der *Gröfse* der Radicale ab (V. Meyer), sondern es handele sich hierbei um „Collisionen der Schwingungsbahnen".

Kohlenstoff-Stickstoff.

A. Lachmann[3]) hat mittelst Zinkäthyl weder aus *Triäthylammonium*jodid noch aus *Trimethylamindi*bromid, noch endlich aus *Phenyl-Jodid-Chlorid* Verbindungen erhalten können, welche *fünf* Kohlenwasserstoffreste am *Stickstoff* gebunden enthielten.

C. Paal[4]) äufsert sich dahin, dafs das abnorme Verhalten der Verbindungen  bei der *Formylirung* nur unter Zugrundelegung stereochemischer Anschauungen zu deuten sei. Dafs z. B. die reactionshemmende Wirkung eines *Ortho*substituenten (R) je nach der *Natur* der Radicale verschieden ist, wird vom Autor hervorgehoben, so z. B., dafs die *Nitro*gruppe durch ihre *Raumerfüllung* die Reactionsfähigkeit des Imidwasserstoffs vernichtet, *Amin*- und *Meth*oxylreste aber nicht. Vergleichende messende Versuche fehlen.

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [1], 84. — [2]) Ber. 29, 1513. — [3]) Americ. chem. J. 18, 372—374. — [4]) J. pr. Chem. 54, 261.

Digitized by Google

R. F. Flintermann und A. B. Prescott[1]) machten auf die *Grenze* der *Bildung* von *Amin*basen aufmerksam. Aus der Zusammenstellung der Literatur geht der Einfluſs der Verzweigungen im Alkyl deutlich schon hervor bei der Bildung von Substitutions- und Additionsproducten des Ammoniaks. Die Autoren fanden bei ihren eigenen Versuchen, daſs *Pyridin* durch Aethylen (I.), Trimethylenbromid (II.) verkettet wird, daſs diese Base besser reagirt als *Trimethylamin* (III., IV.). Die Verkettung durch 1, 2-Dibrompropan (V.) tritt *nicht* ein. — Im Sinne von Bischoff's dynamischer Hypothese würde sich daraus folgende Scala ergeben, welche mit dem *günstigsten* beginnt und mit dem *ungünstigsten* (collisionsreichsten) schlieſst:

I. $C_5H_5.N<^{CH_2-CH_2}_{Br\quad Br}>NC_5H_5$ II. $C_5H_5N<^{CH_2-CH_2-CH_2}_{Br\qquad Br}>NC_5H_5$

III. $(CH_3)_3N<^{CH_2-CH_2Br}_{Br}$ IV. $(CH_3)_3N<^{CH_2-CH_2-CH_2}_{Br\qquad Br}>N(CH_3)_3$

ungünstig: $C_5H_5N<^{CH(CH_3)-CH_2}_{Br\qquad Br}>-NC_5H_5$

S. H. Baer und A. B. Prescott[2]) erhielten ferner die folgende *Methylen*verbindung des *Pyridins:*

$$C_5H_5N<^{CH_2}_{J\quad J}>NC_5H_5.$$

Die beiden soeben erwähnten Arbeiten zeigen den Anfang der Aufklärung von Verkettungsreactionen bei Kohlen-Stickstoffcombinationen, wie sie mit denselben Bindegliedern: Methylen, Aethylen, Propylen und Trimethylen von C. A. Bischoff[3]) in der Gruppe der Malonsäureester behandelt worden sind. Ein Vergleich ergiebt, daſs der den Reactionsverlauf bestimmende *Factor* hier wie dort offenbar der *räumliche*[4]) ist.

[1]) Americ. chem. J. 18, 28—35. — [2]) Daselbst, S. 989. — [3]) Ber. 28, 2824. — [4]) Daselbst, S. 2631.

Digitized by Google

Digitized by Google

JAHRESBERICHT

FÜR

STEREOCHEMIE.

1897.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeine Stereochemie.

Als Beiträge zur *Geschichte* der Stereochemie können die Ausführungen P. Frankland's in seiner „*Pasteur Memorial Lecture*“ [1]) angesehen werden.

Allgemeine Gesichtspunkte sind berührt in folgenden Abhandlungen:

Th. Kämpfer. Das Wesen der Naturkräfte in neuer Auffassung. Ein Weg zur Beantwortung der Frage nach den Gestalten der Atome und die Beschreibung der Gestalten einiger Atome [2]). Vergl. W. Ostwald's Kritik [3]).

A. Drescher. Werden, Sein, Vergehen. Zur Grundlegung der Philosophie auf naturwissenschaftlicher Basis [4]). Das stoffliche Urgebilde stellt sich der Verfasser als einen *Atomring* vor. Vgl. W. Ostwald's Kritik [5]).

G. Volkmann. Ueber nothwendige und nicht nothwendige Verwerthung der Atomistik in der Naturwissenschaft [6]). Vergl. L. Boltzmann [7]).

M. Iljinski. Einige Verallgemeinerungen der Atomtheorie. Die gewöhnlichen Atome werden in „Complexe“ aufgelöst [8]).

L. Zehnder. Die Mechanik des Weltalls [9]). Vgl. W. Ostwald's Besprechung [10]).

J. Sperber. Berechnung von Dissociations- und Verbindungswärmen auf Grund einer Ansicht von Valenz und Affinität [11]). Diese Ansicht ist im vorjährigen Bericht bereits mitgetheilt.

F. Rösch. Rückführung der Valenz auf die Wirkung anziehender und abstofsender Kräfte und einer Reibung im Aether [12]). Aus zwei im Auszug nicht wiederzugebenden Grundsätzen werden

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 683. — [2]) Barmen, D. Wiemann, 1897. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 568. — [4]) Giefsen, J. Ricker, 1897. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 661. — [6]) Ann. Phys. 61, 196—203. — [7]) Daselbst, S. 790. — [8]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 346—349. — [9]) Freiburg, Leipzig, Tübingen, J. C. B. Mohr, 1897. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 573. — [11]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 164—171 und 374—378. — [12]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 24—32.

Digitized by Google

die *Abstände* von Atomen, z. B. H und Cl, berechnet, sodann Gleichgewichtslagen für O und H_2, für C und H_4 berechnet. Im letzten Falle gelangt man zum Tetraëder, welches also als eine Wirkung anziehender und abstofsender Kräfte erscheint.

M. Cantor. Ueber die Geschwindigkeit reagirender Gasmoleküle [1]).

A. S. Et Mata. Contribution a l'Origine polyédrique des espèces. Part. I. [2]). — Die regulären Polyëder und ihre Combinationen werden als Repräsentanten der Elemente und ihrer Verbindungen angesehen und dann durch Entwickelung merkwürdiger Figuren verschiedene chemische Verbindungen und Mineralien mit Winkel-, Kanten- und Flächenconstructionen wiedergegeben. Das *Tetraëder* wird als der gemeinsame Ursprung aller drei dimensionalen Körper angesehen, der Würfel als die typische Form der chemischen Species und Mineralien, das Dodekaëder endlich als die wahrscheinliche Urform der Zelle und aller pflanzlichen und thierischen Species. Bedenklich ist unter Anderem die Annahme, dafs Atome sich gegenseitig durchdringen können, ohne ihre relative Bewegungsunabhängigkeit einzubüfsen, „bis die Centren zusammenfallen".

H. Maljert. Essai sur les Éléments de la Mécanique des Particules [3]). Die Atome des Aethers stellt sich der Verfasser vor als massive Einheiten: absolut hart, widerstandsfähig und kugelförmig. Die Atome der einfachen Stoffe als regelmäfsige Complexe von verschiedener Anzahl der vorigen, die sich gegenseitig berühren. Auf diesen Grundlagen werden die Structur der Atome, ihre Zusammenlagerung zu einfachen und zusammengesetzten Molekeln, die Aggregatzustände, die Principien der chemischen Verbindung u. A. behandelt.

M. Brillouin. Oberflächenspannung und Krystallformen, Bereich der Molekularwirkung [4]).

A. Föppl. Die Geometrie der Wirbelfelder [5]).

Atombewegungen.

W. Vaubel [6]) machte gelegentlich der graphischen Wiedergabe der Configuration des Eugenolkaliums folgende Voraus-

---

[1]) Ann. Phys. 62, 482. — [2]) Madrid, Chamartin de la Rose, 1897; vgl. Besprechung in Chem. News 76, 105. — [3]) Paris, Gauthier-Villars et fils, Neufchatel, Attinger frères, 1897. — [4]) Zeitschr. Kryst. 27, 646. — [5]) Leipzig, B. G. Teubner, 1897. — [6]) J. pr. Chem. 56, 267.

Digitized by Google

setzungen. Verbindungen wie CH_4, C_2H_6, SH_2, PH_3 u. s. w. verdanken ihre bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Natur nur den Schwingungen der in den betreffenden Körpern enthaltenen Wasserstoffatome. Solche Schwingungen, wie sie zur Fortbewegung der Molekeln dienen, können wir uns jedoch nicht dadurch erzeugt denken, dafs wir dem Wasserstoffatom eine kugelförmige oder ähnliche Gestalt zuerkennen. Vielmehr ist anzunehmen, dafs demselben eine längliche Gestalt zukommt. Die Umlagerung der Allylgruppe im Eugenol zu Isoeugenol, die von Propyl zu Isopropyl wird sodann darauf zurückgeführt, dafs die bei den Schwingungen eintretenden *Collisionen* zu einer für letztere Producte günstigeren Lage führen.

Aus dem Gebiet der **Krystallographie** liefern folgende Publicationen neues Material:

C. Viola. Ueber Homogenität [1]).

W. Barlow. Ueber homogene Structuren und ihre symmetrische Theilung mit Anwendung auf die Krystalle [2]).

G. Wulff. Die Symmetrieebene als Grundelement der Symmetrie [3]).

J. Beckenkamp. Zur Symmetrie der Krystalle [4]).

J. Beckenkamp. Zur Symmetrie der Krystalle. V. [5]). — Die Hemiëdrie der gewöhnlich holoëdrischen Körper erklärt sich dadurch, dafs nicht immer alle Theile des Richtungswinkels ausgebildet sind [6]).

E. v. Fedorow. Nachträgliche Studie über die Symmetrielehre [7]).

V. Goldschmidt. Ueber Entwickelung der Krystallformen [8]). — Die nach Intensität und Richtung gefundenen Primärkräfte liefern ein Mittel, um auf den inneren Bau der Partikel zu schliefsen. Zur Ermöglichung dieses Schlusses wird die Hypothese aufgestellt: „Jede Primärkraft geht vom Schwerpunkt der Partikel durch den Schwerpunkt eines der Baustücke derselben (Molekül oder Atom)." „Schlüsse aus dieser Hypothese, die noch nicht auf festen Füfsen steht, mögen für die *Stereochemie* ausgebeutet werden. Versagt sie, so wird sie einer anderen besseren Platz machen [9])."

V. Goldschmidt. Ueber Entwickelung der Krystallform. II. [10]).

E. v. Fedorow. Beitrag zur Syngonielehre [11]).

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 28, 452—467. — [2]) Daselbst, S. 449—467. — [3]) Daselbst 27, 556—558. — [4]) Daselbst, S. 583—585. — [5]) Daselbst 28, 69—102. — [6]) Daselbst, S. 91. — [7]) Daselbst, S. 468—482. — [8]) Daselbst, S. 1—35. — [9]) Daselbst, S. 6. — [10]) Daselbst, S. 414—451. — [11]) Daselbst, S. 36—68.

Digitized by Google

E. v. Fedorow. Ueber das compacteste regelmässige Kugelsystem [1]).

W. Voigt. Beiträge zur geometrischen Darstellung der physikalischen Eigenschaften der Krystalle [2]).

H. Vater. Das Wesen der Krystalliten [3]).

E. v. Fedorow. Versuch einer Theorie der Thermodynamik der Krystalle [4]).

W. Voigt. Wärmeleitung in Krystallen [5]).

J. Beckenkamp. Eine Beziehung zwischen dem elektrischen, chemischen und geometrischen Verhalten der Krystalle [6]).

W. Barlow. Ueber den Zusammenhang zwischen der morphologischen und der optischen Symmetrie in Krystallen [7]).

H. Ambronn und M. Le Blanc. Einige Beiträge zur Kenntnifs isomorpher Mischkrystalle [8]).

A. Fock. Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen und die Gröfse des Krystallmoleküls [9]). U. a. sind folgende Schlüsse von Bedeutung: Die Krystallmolekeln der einfachen chemischen Körper sind — so weit die Untersuchungen reichen — allgemein mit den normalen chemischen Molekeln identisch. Die bisherige Annahme, dafs die in der Lösung zerfallenden Doppelsalze und krystallwasserhaltigen (und racemischen ?) Verbindungen im krystallisirten Zustande chemische Molekeln, d. h. besonders abgegrenzte Complexe bilden, ist nicht haltbar. Die constante chemische Zusammensetzung ist auf eine regelmäfsige Ineinanderstellung regelmäfsiger Molekelhaufen zurückzuführen.

W. Stortenbeker. Ueber die Löslichkeit von hydratischen Mischkrystallen. II. [10]). — Betrifft die verschiedenen Sulfate der Magnesiumreihe, die rhombisch und monoklin mit 7, triklin mit $5\,H_2O$ auftreten.

G. A. Borel. Untersuchungen über Brechung und Dispersion der ultravioletten Strahlen in einigen krystallisirten Substanzen [11]). U. a. bei Natriumchlorid, Magnesiumsulfat.

Interessant ist die folgende Beobachtung:

Pentagonale *Hemiëdrie* tritt auf bei den regulären Krystallen von Vanadin-Ammonium-, -Rubidium- und -Cäsiumalaun.

G. Bartalini [12]).

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 28, 232—238. — [2]) Ann. Phys. 63, 376. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 505—512. — [4]) Daselbst 28, 483—501. — [5]) Ann. Phys. 60, 350. — [6]) Daselbst 61, 597. — [7]) Zeitschr. Kryst. 28, 216. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 121. — [9]) Zeitschr. Kryst. 28, 337—413. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 60—71. — [11]) Zeitschr. Kryst. 28, 104. — [12]) Daselbst, S. 195.

Digitized by Google

Zur Beurtheilung der Frage, wie die **verschiedenen Modificationen** mancher Substanzen zu erklären bezw. auf welche Ursachen dieselben zurückzuführen sind, findet sich Material in folgenden Abhandlungen:

W. Ostwald. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. 1. Abhandlung: Uebersättigung und Ueberkaltung [1]). Folgende wichtige Unterscheidung der Stabilität wird eingeführt: „Metastabil" soll auf solche Zustände angewendet werden, in denen keine andere Ursache als die Berührung mit der anderen Phase die Umwandlung bewirkt; diese Zustände folgen unmittelbar auf die Ueberschreitung der Schmelztemperatur. Die weiter belegenen, in denen eine Generatio spontanea möglich wird, sind „labile" zu nennen, da in ihnen umgekehrt die Entstehung der anderen Phase nicht verhindert werden kann. — Auf die Fülle der Einzelbeobachtungen kann hier nur hingewiesen werden.

W. Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. Aufl., II. Bd., 2. Theil.: Verwandtschaftslehre [2]). Für die *Isomeriefrage* sind von Interesse die S. 379 bis 416 behandelten Erscheinungen der Ueberkaltung, der flüssigen Krystalle, der zweiphasigen Gebilde, ferner der historische Rückblick auf die Entwickelung der Polymorphie, die Schmelzpunktsunterschiede polymorpher Formen, die Polymorphie der Kohlenstoffverbindungen, speciell der Fall des *Benzophenons*. In Bezug auf letzteren constatirt der Autor, dafs die zur Erklärung der Erscheinung angedeuteten molekularen Hypothesen nur eine „Uebersetzung der Thatsachen in die hypothetische Sprache" sind.

W. W. J. Nicol. Uebersättigung und ihre Abhängigkeit von der Krystallform [3]). „Sobald unter den Bedingungen des Experiments zwei allotrope Modificationen der gelösten oder geschmolzenen Substanz existiren können, dann ist das Eintreten von Uebersättigung resp. Ueberschmelzung möglich." Unter „allotrop" will der Autor im *weiteren* Sinne nicht nur amorphe und verschiedene krystallinische Formen derselben Substanz, sondern auch verschiedene krystallinische Modificationen, bedingt durch Gegenwart oder Abwesenheit von fremden Molekeln, z. B. Krystallwasser, verstanden wissen. Von Beispielen der allotropen Formen im engeren Sinne, enantiotrope oder monotrope, werden u. A. neu angeführt:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 289—330; vgl. L. Bruner, daselbst 23, 542; F. Wald, daselbst 24, 509. — [2]) Leipzig, W. Engelmann, 1897. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397—404.

Digitized by Google

$AgNO_3$, Silbernitrat, bisher nur rhombisch bekannt, giebt hexagonale Rhomboëder.

Organische Verbindungen:

$CH_3.CO.NH.C_6H_5$, Acetanilid, stabil rhombisch; labil ?.

$\overset{1}{H}O.C_6H_4.\overset{4}{O}H$, Hydrochinon, labil hexagonal; stabil monoklin.

$\overset{1}{H}O.C_6H_4.\overset{3}{O}H$, Resorcin, labil prismatisch; stabil rhombisch.

$CH_3.CO.NH_2$, Acetamid, labil prismatische Krystalle; stabil hexagonal.

$HOCO.CH_2.COOH$, Malonsäure, labil prismatisch; stabil triklin.

$HOCO.CH(OH).C_6H_5$, Mandelsäure, labil faserig krystallinisch; stabil rhombische Tafeln.

$HOCO.CH(OH).CH(OH).COOH$, Weinsäure, neue Modification aus sehr gesättigter Lösung.

$HOCO.CH_2.C(OH)(COOH).CH_2.COOH$, Citronensäure. Es existiren *vier* Formen.

K. Schaum. Die Arten der Isomerie. Eine kritische Studie[1]). Der Autor läfst sich bei der kritischen Sichtung des Materials von dem Grundsatz leiten, dafs die nothwendigen Voraussetzungen möglichst einfach zu gestalten sind, und dafs dieselben erst erweitert bezw. verlassen werden dürfen, wenn Thatsachen bekannt werden, die sich durch jene nicht mehr erklären lassen. Neben der Thermodynamik wird die Atom- und Molekularhypothese herangezogen, die räumlichen Betrachtungen sollen berücksichtigt werden, nicht aber die zur Naturerklärung sonst in reichlichem Mafse herangezogenen kinetischen Vorstellungen.

Die Haupteintheilung der Isomeriearten ergiebt *physikalische* und *chemische* Isomerie. Letztere soll nur Fälle umfassen, bei denen die isomeren Formen in allen drei Aggregatzuständen verschieden sind. Physikalische Isomerie ist im festen und flüssigen Zustande desselben Körpers gegeben, *zwei feste* physikalisch isomere Formen können auftreten, wenn die krystallographische Orientirung der Molekeln in eine andere, ebenfalls gesetzmäfsige Anordnung übergeht. Die *Arten* der *chemischen* Isomerie sind folgende: I. Polymerie; II. Metamerie: 1. Structurverschiedenheit; 2. Stellungs- und Ortsisomerie; 3. geometrische Isomerie. Für letztere werden die Fälle a) asymmetrischer Kohlenstoff, b) Aethylenbindung, c) Bindung C=N herangezogen. — Ferner wird die „Tautomerie" besprochen.

[1]) Habilitationsschrift, Marburg, O. Erhardt's Buchdruckerei (H. Bauer), 1897.

Digitized by Google

Die *physikalische* Isomerie wird als an den festen Aggregatzustand gebunden charakterisirt, sodann werden die verschiedenen Ursachen derselben besprochen. Dabei wird die Annahme der Polymerie: Molekularaggregate *verschiedener Gröfse*, zu Gunsten der Annahme *verschiedener Anordnung* der Molekeln aufgegeben. Mit dieser glaubt der Verfasser alle Fälle erklären zu können, so dafs ihm Speculationen, wie die über die „dynamische Isomerie", als überflüssig erscheinen, ebenso wie die „Energieisomerie" und die „Motochemie". Die Voraussetzung, dafs die intramolekularen Schwingungen im festen Aggregatzustande andere seien als im flüssigen, hält der Autor für durch nichts gerechtfertigt. — Der Unterschied zwischen krystallisirtem und amorphem Aggregatzustand wird dahin definirt, dafs in ersterem die Molekeln nach ganz bestimmten Gesetzen orientirt, nach Punktsystemen geordnet sind, im letzteren aber die Molekeln keine gesetzmäfsige Orientirung besitzen.

Der experimentelle Theil über die physikalische Isomerie bezieht sich auf das Hexachlor-α-keto-β-R-Penten, auf das graue Zinn. Als chemisch-isomer werden Formen des Schwefels, Selens, des Kohlenstoffs angesehen, ferner der weifse und rothe Phosphor. „Von den zwei festen *physikalisch*-isomeren Formen befindet sich im Allgemeinen eine im metastabilen Zustande; nur bei der Umwandlungstemperatur vermögen beide Modificationen zu coëxistiren; ob dieser Punkt unter gewöhnlichen Bedingungen erreichbar ist, hängt von der gegenseitigen Lage der Dampfdruckcurven der festen und flüssigen Formen ab. Der Unterschied zwischen den sogenannten „enantiotropen" und „monotropen" Körpern ist also kein principieller. Die Darstellung der metastabilen Phase enantiotroper Körper hat durch vorsichtiges Unterkühlen unter den Umwandlungspunkt zu geschehen. Bei monotropen Körpern ist die Bildung aus eben geschmolzener Substanz möglich, sobald keine Spur der stabilen Modification anwesend ist und genügend niedere Temperaturen eingehalten werden. Die Bildung metastabiler Formen ist jedoch von vielen zum Theil nicht erkennbaren Umständen abhängig." — Meiner Ansicht nach bleibt es daher Aufgabe der Stereochemie, diese Umstände zu erkennen, seien sie nun, wie ich glaube, in der Lage der Schwingungsbahnen der Molekular*bestandtheile*, oder nach Schaum in dem geometrischen gegenseitigen Verhältnifs der *Gesammtmolekeln* zu suchen.

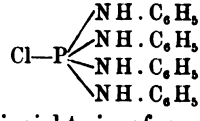
Die *Isomeriefrage* im Allgemeinen ist weiterhin berührt in folgenden zwei Publicationen:

Digitized by Google

A. Sabanejeff[1]) widerspricht dem Satz von A. Hantzsch[2]), dafs bei anorganischen Verbindungen keine Structurisomerie, sondern Stereoisomerie vorkomme und charakteristirt die Metamerie von Ammoniumphosphat, $NH_3.H_3PO_3$, und Hydroxylaminhypophosphit, $NH_3O.H_3PO_2$.

W. van Ryn. Die Stereochemie des Stickstoffs. Gekrönte Preisschrift von der Universität Zürich[3]). Enthält eine Geschichte der Oxim-Isomerie, eine Wiedergabe der Werner-Hantzsch'schen Hypothese, nebst der von Behrend und V. Meyer. Ein weiteres Capitel bringt Beispiele der Aldoxime und Ketoxime, dann werden die Beziehungen zwischen Constitution, Configuration und dem chemischen Verhalten der Oxime besprochen, ferner die Hydrazone, das Diphenylthiosemicarbazid, die Carbodiimide, die Osazone; Coniin und Isoconiin. Für den fünfwerthigen Stickstoff wird lediglich die van't Hoff'sche Vorstellung besprochen (N im Würfel), nicht aber das Doppeltetraëder und die Pyramide. Die Stereoisomerie der Anile, der Diazokörper bilden den Schlufs.

Als Beginn der Berücksichtigung des **Phosphors** seitens der Stereochemie mag angeführt werden, dafs C. A. Bischoff[4]) darauf hinwies, dafs das von E. Gilpin[5]) aus Anilin und Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorphosphor*tetr*anilid:



in stereochemischer Hinsicht insofern interessant ist, als sein Typus dafür spricht, dafs hier beim Phosphor die aparte Richtung einer Valenz auftritt, ähnlich wie dies in der Bischoff'schen Pyramidenformel für den fünfwerthigen Stickstoff ausgedrückt erscheint.

Der Zusammenhang zwischen den **physikalischen** Eigenschaften und dem Bau der chemischen Verbindungen ist in diesem Jahre nur wenig beleuchtet worden. Wir verzeichnen:

F. Wald. Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen[6]).

H. Schiff und U. Monsacchi. Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen. II.[7]). Die Vermuthung, dafs die Ausdehnungscurve des Ammoniumchlorids bei allmählicher Substitution von

[1]) Ber. 30, 285. — [2]) Ann. Chem. 292, 340. — [3]) Zürich, E. Speidel, 1897. — [4]) Jahrbuch der Chemie 7, 200. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 352. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 315—324. — [7]) Daselbst, S. 513—521.

Digitized by Google

H durch C_2H_5 eine stetige und regelmäfsig zunehmende Veränderung erleiden würde, hat sich nicht bestätigt.

B. Szyszkowski. Affinitätsgröfsen organischer Säuren, ihre Beziehungen zur Constitution derselben [1]). Aus den allgemeinen Folgerungen, die bei der Besprechung des Charakters der mehrfachen Bindungen gezogen werden, sei folgende Auslassung wiedergegeben. Es werden die Voraussetzungen gemacht: 1. Der Kohlenstoff ist elektronegativ. 2. Je näher die elektronegativen Elemente oder Gruppen in der Säure stehen, desto gröfser ist ceteris paribus der Werth ihrer Affinitätsconstante. 3. Mit der Anzahl der mehrfachen Bindungen wächst die Affinitätsconstante. „Die sich nähernden Kohlenstoffatome müssen auch die mit ihnen verbundenen Radicale einander näher bringen, die letzteren treten so immer mehr und mehr in den Kreis ihrer gegenseitigen Wirkung hinein; sie verlieren so einen grofsen Theil ihrer Beweglichkeit, weil die gegenseitige Anziehungskraft der Massen dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist. Unter diesen Bedingungen verbinden die Radicale ihre bisher getrennte Existenz ähnlich wie die Doppelsterne, und einmal in ihre gegenseitige Wirkungssphäre hineingezogen, bleiben sie an einander gekettet; ihre Bindung ist zu stark, um unter gewöhnlichen Bedingungen gespalten zu werden. Es beschränkt ja auch Bischoff bereits in denjenigen gesättigten Verbindungen, in denen viele Radicale angehäuft sind, die Beweglichkeit der letzteren.“ Im Allgemeinen hält der Verfasser die Methylgruppe für elektronegativer als alle anderen Radicale und die Radicale mit der Isostructur sind elektronegativer als diejenigen mit normaler.

Zum Schlufs mögen hier noch zwei Hinweise Platz finden auf die Versuche, *Siedepunkte* und *Schmelzpunkte* in Beziehung zum Bau der Verbindungen zu setzen:

Ueber den Einfluſs der Seitenketten in aliphatischen Verbindungen auf die *Siedepunkts*änderungen hat sich N. Menschutkin [2]) ausführlich ausgesprochen und gezeigt, daſs in den beobachteten Fällen deutlich der innige Zusammenhang hervortritt, welcher zwischen der Structur, den Verkettungserscheinungen (s. unten im Abschnitt über Reactionen) und den physikalischen Eigenschaften besteht.

A. Franchimont [3]) zeigte an einzelnen Gruppen, daſs bei analoger Structur *Symmetrie* den Schmelzpunkt *erhöht*, *Dissymmetrie* ihn *erniedrigt*.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 173—188. — [2]) Ber. 30, 2784—2791. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 142.

Digitized by Google

II. Optische Isomerie.

Allgemeines.

W. Barlow. Die Beziehung der im amorphen und krystallinischen Zustande auftretenden Circularpolarisation zu der Symmetrie und Theilung homogener Structuren, d. h. der Krystalle [1]). Folgende allgemeinen Grundsätze werden der geometrischen Classification der homogenen Structuren nach den effectiven Configurationen zu Grunde gelegt:

I. *Circularpolarisation* ist durch die Existenz gewisser Anordnungen von Theilen oder Eigenschaften einer Structur bedingt, und diese Anordnungen, welche als effective Configurationen bezeichnet werden, sind von einer enantiomorphen Form.

II. Die Abwesenheit dieser Eigenschaft in der Substanz kann entweder bedingt werden durch die Abwesenheit der effectiven Configuration oder durch die Anwesenheit von zwei entgegengesetzten Arten derselben in gleichen Mengen, deren Wirkungen sich gegenseitig aufheben; die Anordnung der Theile oder der Eigenschaften, welche die eine Art bilden, ist im Allgemeinen enantiomorph oder beinahe enantiomorph mit derjenigen, welche die andere Art hervorruft.

R. Pribram und C. Glücksmann. Ueber den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. I. [2]). Die Versuche mit wässerigen Nicotinlösungen führten zu folgenden Schlüssen: Schon in Lösungen von ziemlich geringer Concentration sind Molekularaggregate vorhanden und zwar wahrscheinlich solche von Nicotinhydraten. Die Curve, welche das Verhältnifs zwischen dem Procentgehalt der Lösungen an Nicotin und deren specifischen Drehung darstellt, besteht aus drei Theilen, die sich ungefähr in der Nähe der der Procentgehalte 69 (dem stöchiometrischen Verhältnifs $C_{10}H_{14}N_2 + 4H_2O$ entsprechend) und 6,1 schneiden.

J. Traube. Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation. Behandelt unter Anderem den Einfluſs des Lösungsmittels auf die *Polarisation* des Lichts [3]).

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 28, 468—476. — [2]) Monath. Chem. 18, 303—328. — [3]) Ann. Phys. 62, 499.

Digitized by Google

H. Euler. Ueber die Beweglichkeit von nicht dissociirten und dissociirten Molekülen [1]). Betrifft unter Anderem Mannit, Wein- und Traubensäure.

P. Walden. Ueber die Krystallformen optisch-activer Körper [2]). Der Verfasser bespricht mit Bezug auf die im Vorjahre erwähnten Publicationen von H. Traube [3]) die verschiedenen für die Krystallausbildung in Betracht kommenden Factoren und befürwortet eine durchgreifende systematische Untersuchung der Einzelfälle, um zu constatiren, ob optische Activität eines gelösten Körpers hemiëdrische Ausbildung seiner Krystalle bedingt oder ob Ausnahmen von diesem Pasteur'schen Satz existiren. Vgl. hierzu H. Traube [4]).

P. Walden. Ueber ein neues, die Drehungsgröfse steigerndes Mittel [5]). Als solches wird an folgenden Beispielen die Combination von *Uranyl*nitrat mit Kalihydrat illustrirt: l-Aepfelsäure; Weinsäure; Weinsäuremonomethylester; Chinasäure; l-Mandelsäure; d-Chlor-, l-Brombernsteinsäure, d-Amylessigsäure. Die Resultate sind in folgenden Sätzen ausgedrückt: 1. Alkalische Uranylsalzlösung ruft sowohl in wässerigen als auch in alkoholischen Lösungen eine erhebliche Steigerung der Drehung optisch-activer Säuren hervor. 2. Diese Steigerung ist gebunden an das gleichzeitige Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe in der Säure, sie ist 3. am höchsten, wenn auf 1 Mol. Oxysäure mindestens 1 Mol. Uranylsalz und die zur Neutralisation der Carboxylgruppen, sowie der mit dem Uranylrest verbundenen Säuremenge erforderliche Quantität Alkali (d. h. ca. 4 Mol.) vorhanden ist.

Racemismus und Pseudoracemismus.

A. Ladenburg. Ueber Racemie und Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten. II. [6]). Da *Coniin* beim Vermischen mit Flüssigkeiten vom *gleichen* specifischen Gewicht keine Temperaturabnahme zeigt, hält Verfasser an der Racemie des inactiven Coniins fest.

F. St. Kipping und W. J. Pope [7]) unterscheiden bei den intermolekular (äufserlich) compensirten Substanzen neben blofsen Gemischen noch zwei Classen racemischer Verbindungen: die *pseudoracemischen*, bei denen die inactiven Krystalle denen der activen Substanz sehr ähnlich sind und die *eigentlichen racemi-*

[1]) Ann. Phys. 63, 273. — [2]) Ber. 30, 98—103. — [3]) Daselbst 29, 2446. — [4]) Daselbst 30, 288. — [5]) Daselbst, S. 2889—2895. — [6]) Daselbst, S. 485—486. — [7]) Chem. Soc. J. 71, 989—1001.

Digitized by Google

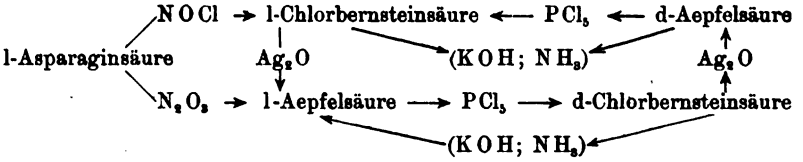
schen Verbindungen vom Typus der Traubensäure. Pseudoracemismus liegt auch dann vor, wenn die Krystalle der inactiven Substanz aus abwechselnd auf einander gelagerten Schichten der activen Krystalle bestehen. Ob ein Beispiel der ersteren oder der Pseudo-Racemie vorliegt, kann weder aus dem Schmelzpunkt, noch aus der Löslichkeitsbestimmung gefolgert werden, sondern nur aus der krystallographischen Untersuchung und aus dem Vergleich der Dichten.

P. Walden und O. Lutz. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. II.[1]). l-Brom(oder Chlor)bernsteinsäure wird bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak allmählich inactiv, dann tritt Rechtsdrehung auf, welche von der Verbindung (I) bedingt wird. Aus ihr wurde die freie Aminosäure (II)

I. $NH_4.O.CO.CH_2.CH(NH_2)—CO—O$ II. $O—CO—CH_2$, $NH_2—CH.CO.OH$

dargestellt, die gleichfalls rechts dreht. Sie geht mit Baryt in das Baryumsalz der d-Aepfelsäure über, während nach früheren Versuchen[2]) die eingangs erwähnten l-Halogenbernsteinsäuren mit Silberoxyd die l-Aepfelsäure liefern. Die optischen Daten siehe bei den einschlägigen Verbindungen.

P. Walden. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. III.[3]). Es ergab sich, dafs 1. in *chemischer* Beziehung die Wirkung des Silberoxyds (-carbonats) auf die halogenisirten Bernsteinsäuren identisch ist mit der des Kalihydrats, indem in beiden Fällen Halogen durch Hydroxyl ersetzt wird; 2. dafs diese Wirkung in Bezug auf das Drehvermögen der Oxysäure gerade entgegengesetzt ist. Silberoxyd ändert dasselbe nicht, Kalihydrat kehrt es um. Folgendes Schema zeigt die Verwandlungen:



Chlorbernsteinsäure. d-Form liefert mit concentrirter Kalihydratlösung: Fumarsäure, mit methylalkoholischer verdünnter: l-Aepfelsäure, $[\alpha]_D = -433^0$ (mit Uranylnitrat verstärkt). Natürliche l-Aepfelsäure $[\alpha]_D = -470^0$ (mit Uranylnitrat verstärkt).

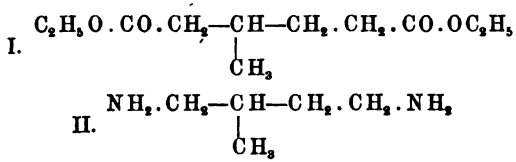
[1]) Ber. 30, 2795—2798. — [2]) Ber 29, 135. — [3]) Ber. 30, 3146—3151.

Digitized by Google

l-Form liefert analog Fumarsäure und d-Aepfelsäure $[\alpha]_D = +425$ (wie oben).

Brombernsteinsäure. l-Form, mit Natriumamalgam in der *Kälte* reducirt, liefert inactive Bernsteinsäure, mit methylalkoholischem Kali: d-Aepfelsäure. P. Walden[1]).

L. Etaix und P. Freundler[2]) führten (s. unten) den activen *Methyladipinsäureester* (I.) mittelst des Hydrazids und Azids in das Diamin (II.) über:



Das Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ I. $= +3^0$; II. $= +30{,}5^0$) stieg dabei bedeutend. Trotz der energischen chemischen Eingriffe trat keine Racemirung ein, eine solche scheint also weniger von den einwirkenden Agentien, als von den am asymmetrischen C-Atom befindlichen Gruppen abhängig zu sein. Die Entlastung der letzteren durch Kürzung der Ketten erhöhte im vorliegenden Fall das Drehvermögen.

P. Walden. Ueber das optische Verhalten des Tannins[3]). Es werden Messungen des optischen Drehungsvermögens von Tannin puriss. leviss. (Schuchardt); Tannigen (Bayer); Tannoform (Merck) vorgenommen. Versuche, das erstere Präparat durch Dialyse, Ausschütteln mit Aether, Lösen in Essigester, Fällen mit Benzol, Ueberführen in das Bleisalz, Regeneration, fractionirte Fällung mit Kochsalz zu reinigen. Dabei wurde constatirt, daſs das Tannin kein einheitliches Individuum, sondern ein *Gemisch* ist, daſs mithin die Frage nach der optischen Activität vorläufig überflüssig erscheint.

P. Walden[4]) wies nach, daſs die vermeintliche Rechtsdrehung des gewöhnlichen *Chlorfumarylchlorids* $\begin{array}{c} Cl—C—COCl \\ \| \\ ClCO—C—H \end{array}$ von einer Beimengung, dem *Phosphorsäure-d-weinsäurechlorid* herrührt.

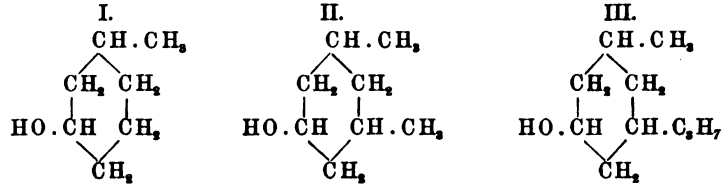
E. Knövenagel[5]) bespricht die Stereoisomerieverhältnisse der *Hexahydrophenolderivate*:

---

[1]) Ber. 30, 3148. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 805—808. — [3]) Ber. 30, 3151—3153. — [4]) Daselbst, S. 2886. — [5]) Ann. Chem. 297, 125.

Digitized by Google

I. II. III.



Von Cis-trans-Isomeren sind möglich: I. Reihe: 6, vier active (paarweise gleich stark, aber entgegengesetzt drehend), zwei inactive racemische; II. Reihe: 5, nämlich zwei optisch active, gleich stark, aber entgegengesetzt drehend, drei optisch inactive, von denen eines racemisch, die anderen innermolekular-inactiv sind, wenn nämlich die Gruppen CH_3, CH_3, OH bezw. CH_3, CH_3, H sich auf einer und derselben Raumseite befinden und daher die Asymmetrie des mit OH verbundenen C aufgehoben ist. III. Reihe: 12 isomere, und zwar acht optisch active, von denen je zwei gleich stark, aber entgegengesetzt drehen und demnach vier inactive racemische Modificationen.

H. Crompton. Molecular Rotations of optically active Salts[1]). An den Amylestern von Guye und Chavanne[2]) und Walden[3]) wird gezeigt, dafs mit Ausnahme von Ameisen-, Essig- und Propionsäure die Molekularrotationen nahezu gleich sind in Bezug auf analoge Mengen des vorhandenen Amyls. $[M]_D$ beträgt bei den Amylestern der

Ameisensäure	2,33	Laurinsäure . . .	4,21
Essigsäure	3,29	Palmitinsäure . .	4,73
Propionsäure	3,99	Stearinsäure . . .	4,50
Buttersäure	4,25	Bernsteinsäure . .	9,71 = 2 × 4,85
Valeriansäure	4,33	Methylbernsteinsäure	9,99 = 2 × 4,99
Capronsäure	4,46		
Heptylsäure	4,44	Dimethylbernsteinsäure	9,79 = 2 × 4,89
Caprylsäure	4,49		10,47 = 2 × 5,23
Nonylsäure	4,45	Tricarballylsäure .	15,46 = 3 × 5,15

Für die Ester der activen Valeriansäure ist $[M]_D$:

Säure	13,91	Propylester	16,82
Methylester	19,53	Butylester	16,75
Aethylester	17,47	Amylester	17,05

Bei der Aepfelsäure:

Dimethylester	— 11,12	Dibutylester	— 26,37
Diäthylester	— 19,74	Diamylester	— 27,19
Dipropylester	— 25,31	Dicaprylester	— 24,77

[1]) Chem. Soc. J. 71, 946—951. — [2]) Compt. rend. 119, 906. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 377 u. 569.

Digitized by Google

Glycerinsäure:

Methylester	— 5,76	Butylester	— 21,37
Aethylester	— 12,30	Heptylester	— 23,05
Propylester	— 19,15	Oktylester	— 22,28

Die Combination des activen Amyls mit l- bezw. i-Säuren ergiebt bei:

Aepfelsäure	l: — 18,85	Chlorbernsteinsäure	l: + 73,57
	i: — 27,19		i: + 63,06
	Diff. + 8,34 = 2 × 4,17		Diff. + 10,51 = 2 × 5,25
Weinsäure	l: + 51,42	Milchsäure	l: — 6,29
	i: + 40,89		i: — 10,21
	Diff. + 10,53 = 2 × 5,26		Diff. + 3,92 = 1 × 3,92
Mandelsäure	l: — 208,72	Phenylchloressigsäure	l: + 64,42
	i: — 214,14		i: + 56,02
	Diff. + 5,42 = 1 × 5,42		Diff. + 8,36 = 1 × 8,36

Stets sind also nur die höheren Glieder nahezu gleich. In Bezug auf die Gründe hält der Autor daran fest, dafs die Dissociationshypothese nicht nur unnöthig, sondern auch ungenügend sei, weil sie das analoge Verhalten von wässerigen Lösungen, von Elektrolyten und von Esterlösungen nicht zu deuten vermag.

Specielle Fälle.

Derivate zweiwerthiger Alkohole.

A. Péré. Biologische Verbrennung des *Propylglycols*[1]). Bei der Einwirkung von Tyrothrix tenuis in Nährlösung (Bouillon) entsteht das rechtsdrehende *Propylaldol*, $CH_3.CH(OH).CHO$. Reduction mit Natriumamalgam liefert neben kleinen Mengen von Isopropyl- und Allylalkohol das *rechts*drehende *Propylglycol*, $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$. Die Verschiedenheit dieses Befundes gegenüber der Beobachtung Le Bel's[2]), nach welcher Bacterium termo *l-Propylglycol* liefert, erklärt sich entweder aus der Verschiedenheit der Mikroben, oder aus der Nährlösung (Le Bel: Ammonsalze; Péré: Bouillon). Beide Modificationen werden, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit, biologisch weiter verbrannt. Es müssen daher aus dem racemischen Propylglycol gleichzeitig d- und l-Aldehyd entstehen, von denen ersterer schnell verbrannt wird. Das *nachbleibende* Propylglycol dreht nach rechts.

[1]) Ann. Inst. Pasteur 11, 600—608; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 517. — [2]) Compt. rend. 92, 533; Bull. soc. chim. 34, 129.

Digitized by Google

Methylbutylendiamin, $NH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_2$. Der β-Methyladipinsäureäthylester $[\alpha]_D = +3^0$ wurde in das Hydrazid, Schmelzp. 136°, verwandelt und dieses in das Azid, $C_5H_{12}(CON_3)_2$, braunes Oel, übergeführt. Salzsäure erzeugt bei 130 bis 150° mit diesen das active Methylbutylendiamin, Siedep. 170°, $[\alpha]_D = +30{,}5^0$ (Alkohollösung). Beschrieben: Chlorplatinat, Pikrat, Dibenzoylproduct. L. Etaix und P. Freundler[1]).

Milchsäure, $CH_3.CH(OH).CO.OH$. Titrationsergebnisse. F. Ulzer und H. Seidel[2]).

Leucinsäure, $CH_3.(CH_2)_3.CH(OH).CO.OH$, aus dem bei der Pankreasverdauung entstehenden *Leucin* dreht $[\alpha]_D = -7{,}6^0$ und schmilzt bei 78°. Der salzsaure Leucinäthylester, lange schmale Prismen, Schmelzp. 134°, dreht (5 proc. absolut alkoholische Lösung): $[\alpha]_D = +18{,}4^0$. Beim Erhitzen entsteht ein salzsaures Leucin, das einen inactiven salzsauren Aethylester, Schmelzp. 112°, liefert. F. Röhmann[3]).

Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).CO.OH$. Labile Modification. W. W. J. Nicol[4]). Notiz über die Krystallisation der Salze. A. Fock[5]).

Mandelsaures Ammon, — r-Cinchonin: Krystallmessungen. L. Duparc und F. Pearce[6]).

Derivate dreiwerthiger Alkohole.

H. Meyer. *Ricinusöl*[7]). Enthält Daten über die Circumpolarisation des natürlichen $[\alpha]_D = +4{,}68^0$ und des künstlichen $[\alpha]_D = +5{,}16^0$ bei 15° in 100 mm Rohrlänge.

Glycerinsäure, $CH_2(OH).CH(OH).CO.OH$. P. Frankland und Th. S. Price[8]) untersuchten folgende Glycerinderivate. l-A = Amylalkohol, Siedep. 129—131°, $d = 0{,}8237$ bei 11/4°;

$[\alpha]_D = -4{,}62$ bis 11°. Derselbe wird durch Erhitzen mit Aetznatron nicht völlig inactiv, wohl aber bei dreistündigem Erhitzen seiner Na-Verbindung auf 206°. i-A, Siedep. 129°.

I. $i\text{-}CH_2(OH).CH(OH).COO$. l-A: Sdp. 144—147°; $d = 1{,}0807$ bei 11/4°, $[\alpha]_D = -2{,}86^0$ bei 11°;

II. $i\text{-}CH_2(O.CO.CH_3).CH(O.CO.CH_3).COO$. l-A: Sdp. 163—165°; $d = 1{,}0863$ bei 11/4°, $[\alpha]_D = +1{,}66^0$;

---

[1]) Bull. soc. chim. 17, 805—808. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 138—141. — [3]) Ber. 30, 1981. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397. — [5]) Zeitschr. Kryst. 28, 398. — [6]) Daselbst 27, 611. — [7]) Arch. Pharm. 235, 185—191. — [8]) Chem. Soc. J. 71, 253—275.

Digitized by Google

III. $i\text{-}CH_2(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).COO$, l-A: Sdp. 262—268°; $d = 1{,}1237$ bei 40/4, $[\alpha]_D = +1{,}70°$ bei 36,6°, Schmelzp. 36—36,5°.

Die Drehung nimmt mit steigender Temperatur ab. In Benzollösung ist sie bei 16°: +2,12°, also höher als die der reinen Verbindung, während der l-A im reinen Zustande —4,62°, in Benzol bei 16° —4,11° besitzt. Die Verseifung der Ester lieferte l-A mit —4,73° bei 17°. Die Daten für die d-Glycerinsäure mit l-A sind:

I. Sdp. 144—148°; $d = 1{,}0789$ bei 12/4°; $[\alpha]_D = -11{,}54°$ bei 12,5°.
II. „ 152—157°; $d = 1{,}0855$ „ 11/4°; $[\alpha]_D = -17{,}27°$ „ 11,4°.

Die Linksdrehung nimmt mit steigender Temperatur stark zu.

III. Sdp. 255—270°; $d = 1{,}1451$ bei 16,5/4°; $[\alpha]_D = +19{,}76°$ bei 16°.

Die Drehung nimmt mit steigender Temperatur sehr erheblich ab. Aus d-Säure und inactivem Alkohol:

I. $d = 1{,}0779$ bei 14,8/4°; $[\alpha]_D = -14{,}16°$ bei 14,3°.

Der übrig gebliebene Alkohol zeigt schwache Linksdrehung: $[\alpha]_D = -0{,}085°$ bei 17°.

II. Sdp. 156—159°; $d = 1{,}0813$ bei 15,2/4°; $[\alpha]_D = -19{,}46°$ bei 15,2°.

Die negative Drehung nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu.

III. $d = 1{,}1452$ bei 16/4°; $[\alpha]_D = +18{,}27°$ bei 16°.

Drehung mit steigender Temperatur stark abnehmend.

Inactive Säure und l-Alkohol: $[\alpha]_D = +2{,}79°$ bei 47°;
d-Säure und i-Alkohol: $[\alpha]_D = -14{,}45°$ bei 47°.

Diese Beobachtungen stimmen mit den aus dem Superpositionsbegriff abgeleiteten gut überein.

Phenylglycerinsäuren, $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).COOH$. Die Untersuchung von J. Plöchl und B. Mayer[1]) ergab die Existenz der *vier* von der Theorie geforderten Isomeren. a) i-Form: monokline Tafeln, Schmelzp. 141°; b) r-Form: monokline Prismen, Schmelzp. 121°; c) d-Form: Tafeln, Schmelzp. 166 bis 167°; d) l-Form: ebenso.

Drehung:	Conc.	Rohrlänge	Spec. Gew. der Lösung	Drehung	$[\alpha]_D$
c)	4,25	2,2	1,0120	+3° 38′	+31,08°;
d)	4,25	2,2	1,0120	—3° 32′	—30,23°.

Darstellung: a) aus Zimmtsäure durch Oxydation nach Fittig und Ruer[2]), identisch mit der von Lipp[3]) aus Phenoxacrylsäure erhaltenen; b) aus Dibromhydrozimmtsäureester nach Anschütz

[1]) Ber. 30, 1600—1614. — [2]) Ber. 21, 919. — [3]) Ber. 16, 1286.

Digitized by Google

und Kinnicutt[1]); c) und d) durch Spaltung von b) mittelst der Krystallisation der Strychninsalze; d) aufserdem aus b) mittelst Penicillium glaucum; a) liefs sich weder durch die Strychninsalze noch durch Pilze spalten.

Umlagerungen: a) in b) bei der Benzoylirung; b) in a) durch Verseifung des Dibenzoylesters mit starker wässeriger Natronlauge. — Die *krystallographischen* Verhältnisse der beiden activen c) und d) entsprechen vollständig denen der beiden activen Weinsäuren. — *Löslichkeit* in Aether a) 1:75; b) 1:15.

Ca-Salz: b) + $3H_2O$, zu Wärzchen vereinigte Nadeln;
c) und d) prachtvolle Blätter.
Zn-Salz: a) + $4H_2O$, von denen 3 bei 100°, 1 bei 110° entweichen, tafelförmige Krystalle;
b) + $4H_2O$, weifse Krystallwarzen;
c) + $6H_2O$, seideglänzende Blättchen;
d) + $2H_2O$, krystallinische Krusten.
Cd-Salz: a) + $4H_2O$, sechsseitige Tafeln.
Cu-Salz: a) + H_2O, grünblaue, undeutliche Krystallkrusten.
b) + $2H_2O$, blaugrüne Krystallkrusten;
c) und d) hellblaue Tafeln.
Pb-Salz: b) kleine Warzen.

Derivate: *Phenylhydrazide*: a) Prismen, Schmelzp. 215°; b) Tafeln, Schmelzp. 177°.

Phenyl-β-brom-α-milchsäure: a) Schmelzp. 164 bis 165°; b) Schmelzp. 156 bis 157°. *Monoacetate*: a) Tafeln, Schmelzp. 93°; b) Säulen, Schmelzp. 158°. *Dibenzoate*: a) seideglänzende Nädelchen, Schmelzp. 85°; b) monoklin, Schmelzp. 109°.

Aepfelsäurederivate.

Aepfelsäure, $HO.CO.CH_2.CH(OH).CO.OH$. *Barymsalz* aus d-Aepfelsäure (gewonnen aus d-Aminobernsteinsäure): wasserfrei, charakteristische warzenförmige Krystalle; Drehwerthe: 4 g des Salzes, 6 ccm concentrirte Salzsäure und Wasser, auf 20 ccm verdünnt (I.), analog das Barymsalz aus natürlicher l-Aepfelsäure (II.):

I. $[\alpha]_D = +7{,}1°$; $[\alpha]$ hellblau $+11{,}3°$.
II. $[\alpha]_D = -7{,}0°$; „ „ $-11{,}4°$.

Die isolirten Aepfelsäuren drehen in Aceton:

I. $[\alpha]_D = +9{,}3°$ ($c = 9{,}4$); II. $[\alpha]_D = -9{,}8°$ ($c = 10$).

In gleichen Quantitäten gemischt, bilden sie die optisch inactive Lösung, aus der die bei ca. 125° schmelzende, bezw. erweichende, synthetische, *racemische* Aepfelsäure erhalten wurde. P. Walden und O. Lutz[2]).

[1]) Ber. 12, 537. — [2]) Ber. 30, 2795—2798.

Digitized by Google

Ammoniumbimalat, $NH_4.O.CO.CH_2.CH(OH).COOH$.

F. B. Kenrick. Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats [1]). Die monosymmetrischen Krystalle des sauren äpfelsauren Ammoniaks liefern bei 70 bis 75° unter theilweiser Schmelzung rhombische, dem activen Salz ähnliche Krystalle. Die dabei stattfindende Umwandlung des racemischen monohydratischen Salzes in das Gemisch der beiden activen Componenten:

$$2(C_4H_5O_5.NH_4.H_2O) = \subset C_4H_5O_5.NH_4 + \supset C_4H_5O_5.NH_4 + 2H_2O$$

wurde durch dilatometrische, Löslichkeits-, Krystallisations- und Polarisationsversuche sehr wahrscheinlich gemacht. Bei letzteren wurde zur Verstärkung der Activität Ammoniummolybdat [2]) zugesetzt. Das Zahlenmaterial ist durch Raumcurven illustrirt. Sämmtliche Versuche wurden an dem inactiven und dem linksdrehenden Salz ausgeführt. Die Löslichkeit des activen Salzes kann oberhalb der Umwandlungstemperatur nie gröfser sein, als die des inactiven Gemisches. Findet man also bei irgend einem analogen, nicht untersuchten Körper, dafs dies in hohem Mafse der Fall ist, so kann man sicher sein, dafs der Versuch ziemlich weit unterhalb der Umwandlungstemperatur durchgeführt wurde.

Inactiver Aepfelsäureäthylester, Siedep. 150°, zeigt eine *sehr starke* elektrische Absorption. P. Drude [3]).

Hydrogen-Ammonium-Aethoxysuccinate, $HO.CO.CH(OC_2H_5).CH_2.CO.ONH_4$, Krystallmessung des optisch activen rhombischen. H. Marshall [4]).

Benzoyläpfelsäure, $HO.CO.CH(O.CO.C_6H_5).CH_2.CO.OH$. Krystallmessung. L. Duparc und F. Pearce [5]).

Verbindung der *Titansäure* mit *Aepfelsäure*: $2TiO_2.C_4H_6O_5 + 6H_2O$. G. Berg [6]).

Aepfelsäurebenzylamid, $\begin{matrix} HO.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2.C_6H_5$. Von A. Ladenburg und W. Herz [7]) wurde aus activer Aepfelsäure das saure Benzylaminsalz dargestellt. Als dieses im Kohlensäurestrome auf 200 bis 210° erhitzt wurde, entstand das Imid der activen Säure im Gemisch mit dem der inactiven, die durch Umkrystallisiren aus 97 proc. Alkohol getrennt wurden: a) actives Benzylimid, Schmelzp. 102°, Drehungswinkel 0,560° bei 30° im 1 dcm-Rohr (Alkohollösung); b) inactives Imid (nicht ganz rein erhalten), Schmelzp. 110 bis 112°. Die aus den Imiden dar-

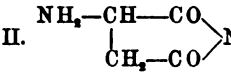
[1]) Ber. 30, 1749—1757. — [2]) Gernez, Compt. rend. 109, 151. — [3]) Ber. 30, 953. — [4]) Zeitschr. Kryst. 28, 216. — [5]) Daselbst 27, 610. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 329. — [7]) Ber. 30, 1582—1584.

Digitized by Google

gestellten *Ammoniumhydromalate* besafsen: a) 1,324° Drehung in 19,55 proc. Lösung; b) keine Drehung in 19,49 proc. Lösung. Demnach ist die Ansicht von Giustiniani[1]), dafs zwei active Benzylimide der Aepfelsäure existirten, hinfällig.

l-Bromsuccinaminsäure, $NH_2CO[CH_2.CH.Br]COOH$. $[\alpha]_D = -68{,}2°$[2]). — Ammoniak giebt bei 99,5° fumaraminsaures Ammon (I.) Schmelzp. 226°. — Ag-Salz. — Bei 150 bis 160° entsteht Asparaginsäureimid (II.), Schmelzp. 275°:

I.



II. A. Piutti[3]).

Aminobernsteinsäure, kleine glänzende Krystalle oder grofse Blättchen, Schmelzp. durchschnittlich 148°; $[\alpha]_D = +9{,}7°$ ($c = 3$). Aus ihrem Ammonsalz, Schmelzp. 122 bis 124°; $[\alpha]_D = +27{,}6$ ($c = 20$ in H_2O); $[\alpha]_D = +29{,}2°$ ($c = 5$ bis 1,25 in H_2O); $[\alpha]_D = +40{,}8°$ ($c = 1{,}25$ in 75 proc. $CH_3.OH$), dargestellt aus l-Brom (oder Chlor) bernsteinsäure. P. Walden und O. Lutz[4]).

Asparaginsäure. Nach E. P. Cook[5]) ist die specifische Drehung bei 20°: $[\alpha]_D = +4{,}36°$; $c = 0{,}531$. Mit steigender Temperatur nimmt die Rechtsdrehung immer mehr ab, bei 75° tritt Inactivität und dann wachsende Linksdrehung ein. In Lösungen treten auch bei gewöhnlicher Temperatur Aenderungen ein, je nach den Zusätzen, deren Einflüsse im Sinne der elektrolytischen Dissociation discutirt werden.

Asparagin. Elektrische Untersuchungen der Krystalle. W. G. Hankel und H. Lindenberg[6]).

Aus Maleïnsäureanhydrid und Ammoniak bei 105 bis 110° entsteht ein Gemenge der beiden activen *Asparagine.* Krystallmessung (rhombisch-hemiëdrisch). A. Piutti[7]).

H. Schiff. Ueber *Polyaspartsäuren*[8]). Anhydride der Asparaginsäure, durch Erhitzen erhalten: $C_{16}H_{22}O_{13}N_4$; $C_{32}H_{42}O_{25}N_8$, werden durch kochendes Alkali oder Salzsäure in inactive *Asparaginsäure* gespalten. Speculationen über die Constitution.

Derivate vierwerthiger Alkohole.

Weinsäure, $HO.CO.CH(OH).CH(OH).CO.OH$. Isolirung aus der Weinhefe mittelst des Kalksalzes. H. Rasch, Potsdam[9]).

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 168. — [2]) Vgl. P. Walden: — 67,12°; Ber. 29, 133. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 144. — [4]) Ber. 30, 2795—2798. — [5]) Daselbst, S. 294. — [6]) Zeitschr. Kryst. 27, 516. — [7]) Gazz. chim. ital. 27, I, 143. — [8]) Ber. 30, 2449—2459. — [9]) D. R.-P. Nr. 92650.

Digitized by Google

Neue Modification aus sehr gesättigter Lösung.

W. W. J. Nicol[1]).

Mesoweinsäure und *Traubensäure* entstehen beim Kochen von *Weinsäure* mit Alkali. Einfluſs der Zeit und der Concentrationsverhältnisse auf die Inactivirung. — Derivate der Mesoweinsäure: saures Benzylaminsalz, Schmelzp. 160°; die sauren Salze geben bei 150° unter theilweiser Umlagerung Imide der Traubensäure; das Aethylimid der Mesoweinsäure konnte nicht erhalten werden, an seiner Stelle entsteht aus saurem Aethylaminsalz das Aethylimid der Traubensäure, Schmelzp. 173°; saures mesoweinsaures Propylamin scheint beim Erhitzen eine Amidsäure $HO.CO.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_3H_7$ zu geben; Mesoweinsäurebenzylimid: farblose, glänzende Blättchen, Schmelzp. 123 bis 126°. G. Meifsner[2]).

Weinsaures Acetamid (neutrales und saures), -Oxamid. Krystallmessungen. H. Dufet[3]).

Kaliumnatriumdextrotartrate. Elektrische Untersuchungen der Krystalle. W. G. Hankel und H. Lindenberg[4]).

Berylliumalkalitartrate, $Me_2O.4BeO.2C_4H_4O_5 + 8H_2O$. Me = K, Na, NH_4. A. Rosenheim und P. Woge[5]).

J. H. van't Hoff. Vorlesungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Deutsch bearbeitet von Th. Paul[6]). Enthält u. A. die Untersuchungen über das Natriumammoniumracemat von Sacchi, das Kaliumnatriumracemat von Wyrouboff und das Seignettesalz. Aus dem Inhalt möge folgende Uebersicht gegeben werden. Ta = $(O.COCHOH)_2$.

Sacchi: $TaNaNH_4.H_2O$. Bildung aus d- und l-Tartrat bei 27°:

$$2\,TaNaNH_4.4H_2O = (TaNaNH_4.H_2O)_2 + 6H_2O.$$

Spaltung in die Einzelracemate bei 35°:

$$2(TaNaNH_4.H_2O)_2 = (TaNa_2)_2 + [Ta(NH_4)_2]_2 + 4H_2O.$$

Umwandlung von d- und l-Tartrat in die Einzelracemate bei 30°:

$$4(TaNaNH_4.4H_2O) = (TaNa_2)_2 + [Ta(NH_4)_2]_2 + 16H_2O.$$

Wyrouboff: $(TaNaK.3H_2O)_2$. Bildung aus d- und l-Tartrat bei unweit —6°:

$$2(TaNaK.4H_2O) = (TaNaK.3H_2O)_2 + 2H_2O.$$

Spaltung in die Einzelracemate bei 41°:

$$4(TaNaK.3H_2O) = (TaNa_2)_2 + (TaK_2.2H_2O)_2 + 8H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397. — [2]) Ber. 30, 1574—1578. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 636, 637. — [4]) Daselbst 27, 515. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 299—306. — [6]) Leipzig, W. Engelmann, 1897.

Digitized by Google

Umwandlung von d- und l-Tartrat in die Einzelracemate bei 33°:

$$4\,(TaNaK.4H_2O) = (TaNa_2)_2 + (TaK_2.2H_2O)_2 + 12\,H_2O.$$

Seignettesalz: Zerfall in die Einzelsalze bei 55°:

$$4\,(TaNaK.4H_2O) = 2\,(TaNa_2.2H_2O)_2 + 2\,(TaK_2.{}^1/_2H_2O) + 11\,H_2O.$$

Das Verhältnifs 1:1 der Einzeltartrate tritt schon bei etwa 41° auf.

J. D. van Leeuwen. Ueber die Spaltung von *Seignettesalz* und der entsprechenden Ammoniumverbindung [1]). Studirt wurden die Umwandlungen:

55°: r-Na-,K-Tartrat → r-Na-Tartrat und r-K-Tartrat.

59°: r-Na, NH_4-Tartrat → r-Na-Tartrat und r-NH_4-Tartrat.

Es scheint auch ein r-Na-Tartrat + $3\,H_2O$ zu existiren.

Versuche mit *Rubidiumtartratlösungen* stellten R. Pribram und C. Glücksmann [2]) an. Für die durch verschiedene Ursachen bedingte Aenderung der specifischen Drehung wird die Bezeichnung „*Allaxis*" (Aenderung) vorgeschlagen. *Isoallaxis* ist vorhanden in den Fällen, welche sich durch einen gleichmäfsigen Verlauf der Drehungslinie kennzeichnen. Nur solche können theoretische Bedeutung haben. *Anisallaxis* entspricht jener Erscheinung, bei der die vorhandenen Aeste, die einen Durchschnittspunkt haben, offenbar verschiedenen Gesetzen gehorchen. *Parisallaxis*, wenn eine mehr oder minder auffallende Abschwenkung von der Drehungslinie auftritt. Diese Unterschiede sind von Einfluſs auf die Zulässigkeit der Intra- und Extrapolationen.

E. Paternò und C. Manuelli. Kryoskopische Studien mit den *Acetyl*derivaten der *Weinsäureester* [3]). d- und l-Form, Schmelzp. 67°; r-Form, Schmelzp. 50,5°. Die Molekulargewichtsbestimmung der r-Form in der als Lösungsmittel dienenden d-Form ergiebt die doppelte Gröfse, was aber auf der Spaltung der r-Form beruhen kann; in Benzollösung zeigen d- und r-Form das einfache Molekulargewicht. Die molekulare Erniedrigung der d-Form beträgt nach Versuchen mit verschiedenen Verbindungen im Mittel 133,2.

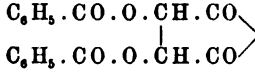
$C_2H_5.O.CO.CH.O.CO.CH_3$
$C_2H_5.O.CO.CH.O.CO.CH_3$

Versuche, das *Methylenderivat* $HOCO{-}\overset{O-CH_2-O}{CH}{-}\overset{O-CH_2-O}{HC}{-}COOH$ zu erzeugen. K. Weber und B. Tollens [4]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 33—55. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 510—526. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. 6, I, 401—405. — [4]) Ber. 30, 2513.

Digitized by Google

Dibenzoyläthyltartrimid.  Aus Aethyltartrimid und Benzoylchlorid entsteht nur eine bei 159 bis 160° schmelzende nadelförmige Modification. M. Kling[1]).

P. Walden. Ueber stereoisomere *Chlorbrombernsteinsäuren.* I.[2]). — HOCO.CHCl.CHBr.COOH, Chlorbrombernsteinsäure. a) Fumaroid, aus Chlorfumarsäure und Bromwasserstoff, grofse Krystalle, Schmelzp. und Zersetzungsp. 235 bis 237°. Giebt mit P_2O_5 Chlormaleïnsäureanhydrid, mit Wasser Chlormaleïn- und -fumarsäure. Entsteht auch aus d-Chlorbernsteinsäure (Chlorid oder Anhydrid) mit Brom. — *Aethylester*, büschel- und federförmig gruppirte Nädelchen, Schmelzp. 59 bis 60°. b) Maleïnoid (aus Maleïnsäureanhydrid mit Brom und Chlor), tafelförmige Gebilde, Schmelzp. und Zersetzungsp. 165°. Das primär entstehende *Anhydrid* bildet kleine körnige Krystalle, Schmelzp. 78°. Der *Aethylester* ist ein Oel. Versuche, die Säure aus Chlormaleïnsäure oder Brommaleïnsäure darzustellen; Einwirkung von Phosphorpentoxyd, von Wasser, Chlorwasserstoffsäure (Umlagerung in a.).

Kohlehydratgruppe.

$C_6H_{12}O_6$. Der aus Glycolylaldehyd erhaltene „*Zucker*" ist optisch inactiv und scheint durch Hefe vergohren zu werden. H. J. H. Fenton[3]).

F. Lippmann. Eine Studie über die directe Erzeugung von *Glycose* aus Rohmaterial[4]).

H. Trey. Ein weiterer Beitrag zur Birotation der Glycose[5]). Es wurde aufgeklärt der Einfluſs der Neutralsalze, von KJ und CdJ_2, Alkalien, Na_2CO_3 bei *Rohrzucker*, der von HCl in verdünntem Alkohol und von Aceton auf die Aenderungen der *Glycose*, sowohl des Anhydrids als des Hydrats in Bezug auf Drehung und relative innere Reibung.

Lävulose. Angaben über Wirkung bei Diabetikern. E. Merck[6]).

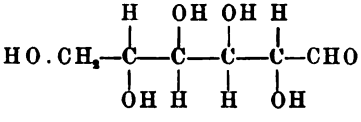
C. A. L. de Bruyn und W. A. van Ekenstein[7]). Einwirkung von siedendem Wasser. Das specifische Drehungsvermögen fiel nach 80 Stunden (4 g Fructose, 50 ccm Wasser) von —93° auf —80,9° (17° C.).

---

[1]) Ber. 30, 3041. — [2]) Ber. 30, 2883—2888. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 375—383. — [4]) Chemikerzeit. 21, 458—460. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 424—463. — [6]) Bericht über 1897, Darmstadt. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 282—283.

Digitized by Google

A. Wohl und E. List. Abbau der *Galactose*[1]). Dieselbe wurde in das Oxim (Schmelzp. 173 bis 174°), dies in das Nitril der Pentacetylgalactonsäure (Schmelzp. 135°), diese in die Acetamidverbindung (Schmelzp. 222 bis 226° unter Zersetzung) verwandelt und letztere mit Schwefelsäure zur *Pentose* (Syrup) gespalten: $[\alpha]_D^{20°}$ = ungefähr — 11,3°. — Das Osazon dieser Pentose (Schmelzp. 159 bis 160°) ist identisch mit dem *Xylosazon*. Da ferner die Pentose bei der Oxydation Lyxonsäurelacton, Schmelzp. 112°, $[\alpha]_D = +82{,}6°$, lieferte und letzteres durch das Phenylhydrazid identificirt wurde, so ist die Formel der d-Galactose bewiesen:



Inosit entsteht zu 60 Proc. aus einem phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil, z. B. von Sinapis nigra. E. Winterstein[2]).

Milchzucker. Elektrische Untersuchungen der Krystalle. W. G. Hankel und H. Lindenberg[3]).

K. Weber und B. Tollens. Ueber Formaldehydderivate der mehrwerthigen Alkohole und Säuren der Zuckergruppe[4]). $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$, Dimethylen-*Dulcit*, Nadeln, Schmelzp. 244 bis 245°. Inactiv. Diacetat, Nadeln, Schmelzp. 258 bis 260°; Dibenzoat, Nadeln, Schmelzp. 228 bis 231°. Dulcit nimmt also im Gegensatz zu Mannit und Sorbit nur 2 Mol. Methylen auf. —

$C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$, Dimethylen-*Rhamnit*, Nadeln, Schmelzp. 138 bis 139°; $[\alpha]_D = +9°$. Monobenzoat, Nadeln, Schmelzp. 136 bis 137°. —

$C_6H_8(CH_2)O_5$, Monomethylen-*Rhamnonsäurelacton*, Tafeln, Schmelzp. 178 bis 180°; $[\alpha]_D = -85{,}4°$. —

$C_7H_8(CH_2)_2O_7$, Dimethylen-*Glucoheptonsäurelacton*: A. (schwer löslich), Schmelzp. gegen 280°; $[\alpha]_D = -69{,}5°$; B. (leichter löslich), Schmelzp. gegen 230°; $[\alpha]_D = -101°$ (annähernd). —

$C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, Trimethylen-di-*Saccharin* (?), Nadeln oder Blättchen, Schmelzp. 139 bis 140°; $[\alpha]_D = -22{,}8°$.

H. v. Feilitzen und B. Tollens. Ueber den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder furfurolgebenden Stoffen und an anderen Kohlehydraten[5]).

Dieselben. Gährungsversuche mit Torf[6]).

---

[1]) Ber. 30, 3101—3108. — [2]) Daselbst, S. 2299. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 515. — [4]) Ber. 30, 2510. — [5]) Daselbst, S. 2571—2576. — [6]) Daselbst, S. 2577—2581.

Digitized by Google

Dieselben. Angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat [1]).

C. A. L. de Bruyn und W. A. van Ekenstein. Action des alcalis sur les sucres. IV., V., VI. [2]). Studirt wurde die Einwirkung der Alkalien auf *Galactose*, von Bleihydroxyd auf *Fructose*, *Glucose* und *Galactose*. Letztere liefert *Talose* und zwei neue Ketosen: $C_6H_{12}O_6$. I. *d-Tagatose* und II. *ψ-Tagatose*, III. *Galtose*. Diese drei sind nicht gährungsfähig. *Glucose* liefert neben *Fructose* und *Mannose* die neue Ketose: IV. *ψ-Fructose* und eine andere nicht gährungsfähige, reducirende Substanz, die V. *Glutose*.

	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	Osazone, Schmelzp.	$[\alpha]_D$
I.	124°	+ 1° (1 proc.); — 2,6° bei 60°	identisch mit Galactosazon	—
II.	156°	+ 33,4° (2- u. 6 proc.); + 35° bei 17°	140°	+ 18,9° (5 proc.).
III.	Syrup	fast inactiv	182°	+ 19° (0,5 proc.)
IV.	nur im Gemenge	circa — 60°	160°	— 5,3° (5 proc.)
V.	Syrup	0	165°	+ 6° (5 proc.)

Die Osazone wurden in methylalkoholischer Lösung polaristrobometrisch bestimmt.

Berthelot und G. André. Sur les transformations des sucres et sur l'acide lévulique [3]).

Dieselben. Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides et spécialement à la production de l'acide carbonique [4]). Betrifft *Glucose*, *Lävulose*, *Galactose*, *Maltose*, *Arabinose*.

K. Andrlik. Quantitative Bestimmung des Invertzuckers nach Peska's Methode und die Verwendbarkeit derselben in der Zuckerpraxis [5]).

V. Rothmund. Ueber den Einfluſs des Druckes auf die Reactionsgeschwindigkeit. Betrifft *Rohrzucker*inversion bei 100 bis 500 Atmosphären [6]).

W. Palmaer. Ueber das Verhältniſs zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Concentration der Wasserstoffionen [7]).

[1]) Ber. 30, 2581—2584. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 257—281. — [3]) Ann. chim. phys. 11, 71—78. — [4]) Daselbst, S. 150—184. — [5]) Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. 21, 569—583. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 142. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 492—504.

Digitized by Google

K. B. Lehmann. Neue Zuckerbestimmungsmethode [1]).

A. Wohl. Das Gesetz der Contraction beim Lösen von *Zucker* in Wasser [2]).

Berthelot. Glucogenèse et thermogenèse dans l'économie [3]).

D. Loiseau. Ueber Raffinose [4]).

E. C. Shorey. The principal amid of sugar-cane [5]).

Gährung der Kohlehydrate mittelst *Zymase*. E. Buchner [6]).

H. T. Brown, G. H. Morris und J. H. Millar [7]) beschrieben eine Methode zur Ermittelung des Gehalts an wasserfreier Substanz in den durch Diastase hervorgerufenen Hydrolysationsproducten von *Maltose*, *Dextrose* oder löslicher Stärke. Bei der Angabe des Drehungsvermögens der Kohlehydrate ist insofern eine grofse Verwirrung eingetreten, als die Angaben $[\alpha]_j$ sich auf zwei verschiedene Strahlen beziehen. Nach Biot hat mittleres gelbes Licht die Wellenlänge 0,000 560 8 und die Drehung von 24° in einem Millimeterquarz, während Montgolfier und Landolt $[\alpha]_j$ auf 0,000 555 3 Wellenlänge und 24,5° Drehung beziehen. Für Rohrzucker ist das Verhältnifs $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ 1 : 1,075 (Biot) bezw. 1 : 1,130 (Montgolfier). Da *Maltose* ein höheres Dispersionsvermögen besitzt, als *Rohrzucker*, so müssen zur Umwandlung von $[\alpha]_D$ in $[\alpha]_j$ die Factoren 1,111 (Biot) resp. 1,134 (Montgolfier) angewendet werden.

Dieselben Autoren [8]) haben die specifische Drehung der *Maltose* und der löslichen *Stärke* bestimmt. Erstere bei 15,5° mit wechselnden Concentrationen gemessen, ergab, dafs zwischen 2 und 20 Proc. das Drehungsvermögen constant ist, bei gröfseren Concentrationen nimmt es langsam ab. Der Werth $[\alpha]_D = 137{,}93°$ bei 15,5° ist etwas gröfser als der früher von Ost ermittelte 137,46, weil Letzterer *Maltosehydrat*, über Schwefelsäure getrocknet, verwendet hatte. Für lösliche Stärke ist $[\alpha]_D = 202{,}0°$ bei 15,5° in Concentrationen von 2,5 bis 4,5 Proc. Ferner haben die Genannten [9]) die Beziehung zwischen dem Drehvermögen und dem Kupferreductionsvermögen für die Producte der Stärkehydrolyse durch Diastase aufgeklärt: dieselbe ist unabhängig von der Ansicht über die wahre Natur der Umwandlungsproducte. — Endlich liegen noch Angaben [10]) vor über die Dichte der Lösungen und das Kupferreductionsvermögen von *Dextrose*, *Lävulose* und *Invertzucker*.

---

[1]) Pharm. Post 30, 331. — [2]) Ber. 30, 455—460. — [3]) Ann. chim. phys. 11, 555—574. — [4]) Sucrerie indigène 49, 686; N. Z. Rübenz.-Ind. 39, 20—24. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 881—889. — [6]) Ber. 30, 117, 1110, 2668 (mit R. Rapp). — [7]) Chem. Soc. J. 71, 72—108. — [8]) Daselbst, S. 109—114. — [9]) Daselbst, S. 115—123. — [10]) Daselbst, S. 275—284.

Digitized by Google

H. T. Brown und S. U. Pickering. Thermal Phenomena attending the Change in Rotatory Power of freshly prepared Solutions of certain Carbohydrates, with some Remarks on the Cause of Multirotation [1]).

Dieselben. Thermo-chemistry of Carbohydrate Hydrolysis [2]). Bei der *Dextrose*, *Maltose*, *Lävulose*, *Milchzucker* und *Rohrzucker* ergab sich, dafs bei der Umwandlung der optisch unbeständigen Form von Milchzucker, Lävulose und Dextrose in die stabile Form eine Wärmetönung stattfindet, die *langsam* mit der allmählichen Aenderung des Drehvermögens erfolgt. Alkalizusatz erzeugt momentan den normalen beständigen Drehwerth und ebenso momentan Wärmeaufnahme bezw. -abgabe. Für eine Grammmolekel wurden beobachtet: Dextrose + 106 cal., Lävulose — 835 cal., Milchzucker + 34 cal., Maltose 0. Die chemische Ursache soll in einer Addition von Wasser an die CO-Gruppe $H.CO \rightarrow H.C(OH)_2$ zu suchen sein. Ferner wurde die Hydrolyse von Stärke durch vegetabile und animalische Diastase und die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase studirt und dabei die Invertirungswärmen calorimetrisch direct bestimmt. Für Stärke ergab sich per Gramm bei Malzdiastase + 2,50, bei Pankreasdiastase + 1,8 Wärmemenge. Bei Tabakdiastase war sie noch kleiner. Rohrzucker entwickelte für je 1 g + 11,21 cal. bei Umwandlung durch Invertase in die optisch beständige Form des Invertzuckers, + 13,34 cal. bei der Verwandlung in die unbeständige birotatorische Form. Ueber die Discussion betreffs der Ursachen der Multirotation vgl. F. St. Kipping und Brown [3]). Letzterer meint, da eine Aenderung der *Dichte* nicht beobachtet wurde beim Uebergang der optisch-labilen in die stabile Form, dafs auch kleine Aenderungen in der Seitenkette eine beträchtliche Aenderung in der Drehung veranlassen könnten.

G. W. Rolfe und W. A. Faxon. The exact estimation of total carbohydrates in acid hydrolyzed starch products [4]).

W. Syniewski [5]). Ueber die lösliche Stärke. Ueber dieselbe wurden folgende Drehungsdaten geliefert:

Proc.-Gehalt	spec. Gew. bei 20°	$[\alpha]_D$
2,50570	1,007739	182,66°
3,74254	1,012601	184,13
4,53320	1,015690	185,72
5,79170	1,020605	186,45
10,15720	1,038620	188,31
12,59520	1,049080	189,51

[1]) Chem. Soc. J. 71, 756—783. — [2]) Daselbst, S. 783—795. — [3]) Proceed. Chem. Soc. 13, 130—132. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 19, 698—703. — [5]) Ber. 30, 2417.

Digitized by Google

A. R. Ling und J. L. Baker. Action of Diastase on Starch. IV.[1]). Es wurden erhalten: *α-Maltodextrin*, $C_{36}H_{62}O_{31}$, $[\alpha]_D = 180°$. *β-Maltodextrin*, $C_{24}H_{42}O_{21}$, $[\alpha]_D = 171{,}6°$. *Isomaltose*, $C_{10}H_{20}O_{10} . H_2O$ (?), $[\alpha]_D = 156°$.

Sinalbin (I.) und *Sinigrin* (II.) haben dasselbe molekulare Drehungsvermögen, was von J. Gadamer[2]) als für eine beiden *Glucosiden* gemeinschaftliche Constitution sprechend angesehen wird.

I. $C_{30}H_{42}O_{15}S_2N_2$: $[M] = -63{,}17°$.
II. $C_{10}H_{16}O_9S_2NK$: $[M] = -63{,}08°$.

Dem Sinigrin wird die Formel $\begin{matrix} KO-SO_2 . O . C . S . C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N . C_3H_5 \end{matrix}$ ertheilt.

Cholesteringruppe.

Sitosterin, $C_{27}H_{44}O + H_2O$, Schmelzp. 137,5°; $[\alpha]_D = -26{,}71°$. Aus dem Fett der Weizen- und Roggenkeimlinge. R. Burian[3]). Isomeres, Schmelzp. 127,5°; $[\alpha]_D = 20{,}8°$. Der Abhandlung ist eine *Tabelle* über die Schmelzpunkte, Krystallform, $[\alpha]_D$ der verschiedenen Phytosterine, Cholesterine, des Caulosterins, der Hydrocarotine, des Ergosterins und der Sitosterine, sowie ihrer Acetate und Benzoate beigegeben.

Terpene.

Allgemeines.

Terpennomenclatur. E. Knövenagel[4]).

Der Bericht von Schimmel und Co.[5]) enthält eine *Tabelle* ätherischer Oele, welche Angaben über die botanische Herkunft, das Rohmaterial, die Ausbeute, die physikalischen Constanten und die chemische Zusammensetzung aufweist. Der *October*-bericht bringt gleichfalls interessante Einzelheiten über Zusammensetzung und Analyse verschiedener ätherischer Oele.

J. Bertram und H. Wahlbaum. Ueber Basilicumöl[6]). Dasselbe enthält *Pinen* in der zwischen 160 bis 170° siedenden Fraction ($[\alpha]_D = +44°16'$ bei 100 mm), *Cineol*, *Campher* und andere Körper.

[1]) Chem. Soc. J. 71, 508—522. — [2]) Ber. 30, 2323—2327. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 554. — [4]) Ann. Chem. 297, 133. — [5]) Leipzig, April 1897. — [6]) Arch. Pharm. 235, 176—184.

Digitized by Google

E. Gildenmeister und K. Stephan[1]) isolirten aus *Mandarinöl r-Limonen*, Siedep. 175 bis 177°; $[\alpha]_D = +76°45'$, *Citral* und *Citronellal*.

Pinen, Camphen als Bestandtheile des *Rosmarinöls*[2]).

Viel r- und wenig l-*Phellandren* und *Carvacrol*, vielleicht Spuren von *Pinen* als Bestandtheile des Oeles der Früchte von *Schinus molle L.*[3]).

J. Bertram und E. Gildenmeister. Die Bestandtheile des *Rosenöls* und verwandter ätherischer Oele[4]).

H. Erdmann. Untersuchungen über die Bestandtheile des *Rosenöls* und verwandter ätherischer Oele[5]). — I. Darstellung und Eigenschaften des reinen *Rhodinols*, $C_{10}H_{17}.OH$. II. Einige charakteristische Derivate desselben. III. Vorkommen und Nachweis des *Rhodinols* in ätherischen Oelen. IV. Notiz über die Darstellung des *Mentholcarbonats*.

Citronellol und *Rosenöl*. Schimmel und Co.[6]). Charakteristik des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse, mit Angaben über die Drehgröfsen verschiedener Rosenöle. Vergl. auch den Octoberbericht[7]).

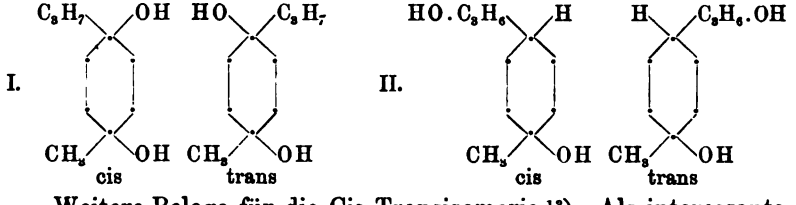
Réuniol aus Réunion-Geraniumöl. Heine u. Co., Leipzig[8]).

E. Charbot. Recherches sur l'essence de géranium[9]).

Elektrische Absorption von *Pulegon*, *Bihydrocarvon*, *Terpineol*, *Carvenon*. P. Drude[10]).

A. Aignan. Bestimmung von Harzöl im Terpentinöl[11]).

A. Ginsberg. Einige Worte über Cis-Transisomerie der Terpenreihe[12]). Die früheren Formeln (I.) müssen durch die neuen (II.) ersetzt werden:

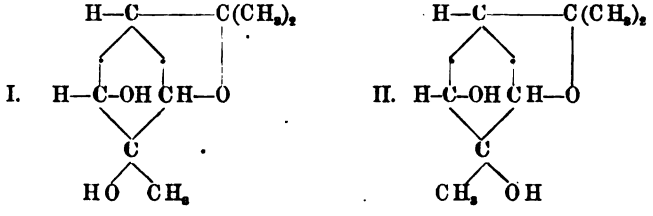


Weitere Belege für die Cis-Transisomerie[13]). Als interessante Erscheinung wird hervorgehoben, dafs halogenhaltende Gruppen in die Translage treten (sie stofsen sich ab); beim Ersatz des

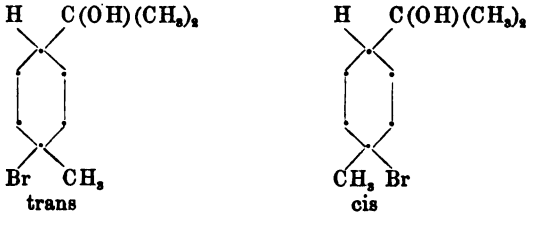
[1]) Arch. Pharm. 235, 583. — [2]) Daselbst, S. 588. — [3]) Daselbst, S. 592. — [4]) J. pr. Chem. 56, 506—515. — [5]) Daselbst, S. 1—47. — [6]) Ber. April, S. 37. — [7]) Leipzig 1897, S. 52. — [8]) D. R.-P. Nr. 93538. — [9]) Bull. soc. chim. 17, 489—492. — [10]) Ber. 30, 957. — [11]) Compt. rend. 124, 1367—1368. — [12]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 267. — [13]) Ber. 30, 2189.

Digitized by Google

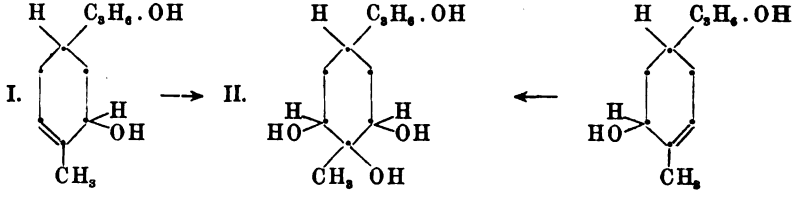
Halogens durch Hydroxyl tritt Lagenwechsel ein. Die Hydroxyle ziehen sich an (wie etwa Sauerstoff bei Oxydationen zunächst auf die hydroxylhaltigen Gruppen sich wirft). Weiterhin wird die Isomeriefrage der *Pinolglycole* [Wallach und Wagner[1])] discutirt. Wallach erhielt das Glycol aus *Pinol* mit Brom und darauf folgendem Ersatz des Broms durch Hydroxyl, Wagner durch Oxydation mit Permanganat, mithin ist ersteres *trans* (I.), letzteres *cis* (II.):



Die obige Auffassung erklärt ferner, daſs aus krystallisirtem Terpineol durch successive Wirkung von Brom und Alkali weniger als 50 Proc. Pinol entstehen. Brom tritt meist in die Translage, daher die gröſsere Schwierigkeit für die Bildung des Pinolringes:



Da die Hydroxyle sich in die Cislage begeben, so erklärt sich auch, warum aus optisch verschiedenen Sobrerolen stets derselbe *Sobreritrit* (II.) entsteht:



[1]) Ber. 28, 2709; J. russ. phys.-chem. Ges. 26, 329.

Digitized by Google

Specielle Fälle.

I. Offene Ketten.

F. Tiemann und R. Schmidt. Ueber d- und l-Configurationen in der *Citronellal*reihe [1]). — $C_{11}H_{21}ON_3$, d-Citronellalsemicarbazon:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH:N.NH.CO.NH_2,$$

weifse Blättchen, Schmelzp. 82,5°. —

Citronellsäuren, $C_{11}H_{18}O_2$: a) aus l-Citronellol (Rhodinol); b) aus d-Citronellol; c) aus Réuniol (Gemenge von a und b):

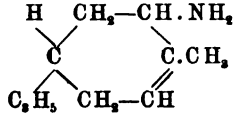
	Siedep.	n_D bei 20°	Drehung
a)	143—144° bei 14 mm . . .	1,4536	−6° 15′
b)	141—143° „ 12 „ . . .	1,4511	+6° 5′
c)	145—147° „ 15 „ . . .	1,4511	−2° 55′.

Ph. Barbier und G. Léser. Sur le *licarhodol* droit [2]). Darstellung aus Licareol (Siedep. 86 bis 88° bei 10 mm; $[\alpha]_D = -12°45'$). Eigenschaften: Oel; $d_{0°} = 0{,}904$; $[\alpha]_D = +4°8'$. — Oxydation.

Th. Poleck. Zur *Rhodinol*frage [3]).

II. Monocyklische Terpene.

H. Goldschmidt und A. Fischer. Ueber die isomeren Carvylamine [4]). Durch Reduction der beiden activen *Carvoxime* wurden vier active *Carvylamine* erhalten, entsprechend der Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Ring;



die Derivate von je zwei einander entgegengesetzt drehenden Carvylaminen vereinigen sich, so weit es sich um feste Verbindungen handelt, zu racemischen Producten, so dafs die von der Theorie geforderten sechs Isomeren factisch bei den *Benzoyl*producten isolirt wurden.

Carvylamine aus r- und l-Carvoxim. Das ölige Reductionsproduct besteht aus zwei Basen, Siedep. 94° bei 10 mm; 96,5° bei 13 mm; 99 bis 100° bei 14 mm, die durch die Krystallisation der Nitrate getrennt wurden. Das schwerer lösliche wird als β bezeichnet. Ausbeuten wechselnd, mitunter fehlt β ganz.

---

[1]) Ber. 30, 33—38. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 590—596. — [3]) J. pr. Chem. 56, 515—519. — [4]) Ber. 30, 2069—2075.

Digitized by Google

Benzoyl-r-Carvylamine, $C_{10}H_{15}.NH.CO.C_6H_5$:

	Schmelzp.	$[\alpha]_D$
α) lange, dünne, weifse Nadeln	169°	— 91,9°
β) breite, farblose Nadeln	103	+ 176,6
Benzoyl-l-Carvylamine:		
α) lange, dünne, weifse Nadeln	169	+ 92,6
β) wie r-β)	103	— 175,4
racemische:		
α) feine, weifse Nadeln	141	
β) kleine Prismen	140	

Die beiden letzteren, mit einander verrieben, ergeben ein Gemenge, das bei ca. 132° schmilzt. Aufserdem wurde vom r-α-Carvylamin der Harnstoff $C_{10}H_{15}NH.CO.NH_2$, weifse Nädelchen, Schmelzp. 187°, dargestellt.

Carvon. Constitution. E. Knövenagel[1]).

Carvonsemioxamazon, Körnchen, aus Nadeln bestehend, Schmelzp. 187 bis 188°. W. Kerp und K. Unger[2]).

E. Kremers und O. Schreiner. Anwendung der Carvoximmethode zur quantitativen Bestimmung des Carvons im verfälschten Krauseminzöl[3]).

J. Kondakow und Th. Gorbunow. Ueber einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon[4]). Derselbe vollzieht sich unter der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Mit Chlorwasserstoff-Eisessig liefert *Dihydrocarvon* ein *Chlorketon*, Siedep. 155,5 bis 157° bei 15 mm; $[\alpha]_D = -11{,}72$, welches durch alkoholische Natronlauge in *Caron*, Siedep. 101 bis 102° bei 15 mm; $[\alpha]_D = +174{,}36°$, verwandelt wird.

J. Kondakow und Th. Gorbunow. Ueber den Uebergang des Dihydrocarvons in Carvenon und eine neue Darstellungsmethode des Tetrahydrocarveols[5]).

K. Slawinski. Einwirkung von alkoholischem Alkali und Chinolin auf Chlormenthyl[6]). Es entstanden zwei *Menthene*:

I. Siedep. 167—168° bei 750 mm; $[\alpha]_D = +53° 32'$
II. Siedep. 167,5—168,5° bei 754 mm; $[\alpha]_D = +35° 24'$.

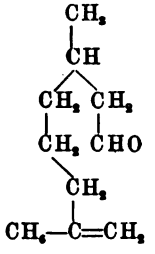
Phosphorpentachlorid liefert mit Menthol ein Gemisch von mindestens zwei Chlorverbindungen, von denen eine entschieden secundär ist.

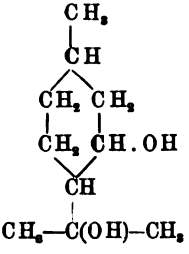
Ph. Barbier und G. Léser. Sur un menthoglucol[7]). Discussion der *Citronellal*formel. Aus diesem Körper (I.) wurde beim

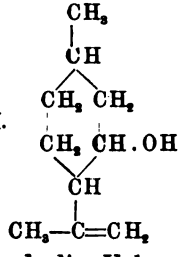
[1]) Ann. Chem. 297, 121. — [2]) Ber. 30, 592. — [3]) Pharmaceutical Review 1896, Nov.; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 146. — [4]) J. pr. Chem. 56, 248—257. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 302. — [6]) Daselbst, S. 118. — [7]) Compt. rend. 124, 1308—1311.

Digitized by Google

Schütteln mit Schwefelsäure das *Menthoglycol* (II.), ferner *Isopulegol* (III.) und ein Condensationsproduct $C_{20}H_{34}O$ dargestellt.

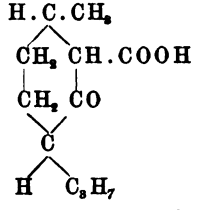
I. 

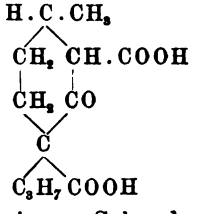
II. 

III. 

Von II. sind das Acetat, das Acetochlorhydrin und die Ueberführung in Isopulegolacetat beschrieben:

G. Oddo. *Menthoncarbonsäure* (I.) und *-dicarbonsäure* (II.)[1].

I. 

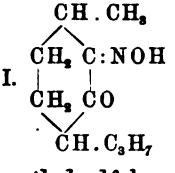
II. 

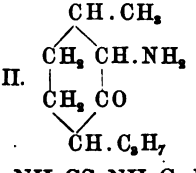
— Dieselben entstehen aus dem Einwirkungsproducte von Natrium auf Menthol beim Behandeln mit Kohlensäure. I. Oel, II. Schmelzp. 141°.

Formylmenthylamin, r-Schmelzp. 116 bis 117°, l-Schmelzp. 102°[2]). Krystallmessung. F. H. Tuttle[3]).

l-Acetylmenthylamin, Schmelzp. 143 bis 144°[4]). Krystallmessung. F. H. Tuttle[5]).

Isonitrosomenthon (I.) aus Menthoncarbonsäure und Natriumnitrit, krystallisirt nicht, giebt bei der Reduction *Menthonamin* (II.):

I. 

II. 

G. Oddo[6]).

Phenylmenthylsulfoharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.C_{10}H_{19}$, Schmlzp. 179°. Krystallmessung. F. H. Tuttle[7]).

Menthonsemioxamazon, $C_{12}H_{21}O_2N_3$, aus Menthon und Semioxamazid, weifse, centrisch gruppirte Nadeln, Schmelzp. 177°. W. Kerp und K. Unger[8]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 97—116. — [2]) Ber. 25, 619, 3313; Zeitschr. physik. Chem. 12, 729. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 528, 529. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 729. — [5]) Zeitschr. Kryst. 27, 529. — [6]) Gazz. chim. ital. 27, II, 97—116. — [7]) Zeitschr. Kryst. 27, 529. — [8]) Ber. 30, 593.

Digitized by Google

O. Wallach. Ueberführung von Menthon in Verbindungen der Citronellalreihe [1]). *Menthon* giebt *Menthonoxim*, dieses *Menthonitril*, letzteres *Menthonensäure* (I.), $C_9H_{17}COOH$. Sie ist isomer mit der *Citronellasäure* (II.), vielleicht in Folge verschiedener Lage der Doppelbindung:

	I.	II.
Siedep.	257—261°	257°
d	0,9180	0,9308
n_D bei 20°	1,45109	1,4545
Amid, Schmelzp.	104—105°	82—83°
α_D	+ 0° 25,6′	+ 0° 24,8′
in 8,742 proc. Lösung (l = 1 dcm, t = 13°)		8,784 proc.
Nitril, Siedep.	225—226°	229—231°
$\frac{d}{20°}$	0,8365	0,8560
n_D	1,44506	1,4545
α_D (l = 1 dcm, t = 12°)	— 11,493°	— 6,243°.

Menthonoxim liefert mit Kali gesättigte *Decylsäure*, $C_{10}H_{20}O_2$ $(CH_3)_2CH.(CH_2)_3.CH(CH_3).CH_2.COOH$, Siedep. 249 bis 251°; daneben entsteht *Oxydecylsäure*. — *Menthonitril* giebt bei der Reduction *Menthonylamin*, welches in *Menthocitronellol*, $(CH_3)_2C:CH.(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2OH$, übergeführt wurde; aus ihm entsteht durch Oxydation der dem natürlichen *Citronellal* sehr ähnliche Aldehyd: *Menthocitronellal*, Siedep. gegen 200°; 86 bis 88° bei 16 mm; $d = 0{,}8455$; $n_D = 1{,}43903$ bei 20°. — *Semicarbazon*, Schmelzp. 89°, optische Activität war nicht nachzuweisen. — Brenztraubensäure und β-Naphtylamin erzeugt eine bei 214 bis 215° schmelzende Verbindung, die analoge des Citronellals schmilzt bei 225°. — *Menthonitril* giebt ferner, reducirt, *Oxyhydromenthonylamin*, welches nun als *Oxydecylamin*, $(CH_3)_2.C(OH).(CH_2)_3.CH(CH_3).(CH_2)_2.NH_2$, erscheint und in ein *Glycol*, zähes Oel, Siedep. 153 bis 156° bei 19 mm, übergeführt wurde. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt aus letzterem *Menthocitronellol*.

St. Tolotschko. Oxydation von Menthomenthen [2]). — Die Abhandlung ist schon früher [3]) in deutscher Sprache erschienen. Neu ist die Untersuchung der l. c. S. 1638, Anmerkung 1 erwähnten niedriger siedenden Fractionen, in denen ein polymeres *Menthan* enthalten ist.

---

[1]) Ann. Chem. 296. 120—133. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 39. — [3]) Ber. 27, 1636.

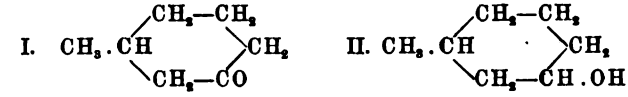
Digitized by Google

$(C_{10}H_{18})_2$, Siedep. 190 bis 191° bei 20 mm; $d_{40^\circ}^{20} = 0{,}8814$; $d_{40^\circ}^{22} = 0{,}8801$; $d_{40^\circ}^{0} = 0{,}8944$; inactiv.

Das l. c. S. 1640 beschriebene Menthenglycol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, ist inactiv; Siedep. 129,5 bis 131,5° bei 13,5 mm; $d_{0^\circ}^{0} = 1{,}0159$.

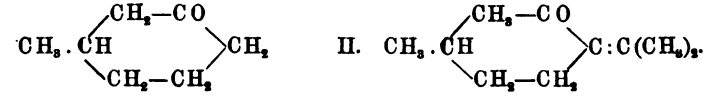
Phellandren (?) im Bitterfenchelöl. E. Tardy[1]).

Pulegon giebt mit Schwefelsäure *β-Methylketohexamethylen* (I.), das in sein *Oxim* übergeführt (Siedep. 216 bis 217°) und daraus regenerirt, die Drehung + 5°43′ im 0,5 dcm-Rohr beibehält:



Der durch Reduction gewonnene Alkohol (II.), Siedep. 173 bis 174°, dreht im 1 dcm-Rohr — 3°40′. Das Bromid desselben im 2 dcm-Rohr + 5°45′. N. Zelinsky[2]).

β-Methylcyklohexanon (I.) aus β-Methylpimelinsäure[3]), ist die racemische Form des durch Hydrolyse des *Pulegons*[4]) (II.), sowie des aus *Citronellal*[5]) darstellbaren *rechts*drehenden *β-Methylcyklohexanons*:



	I. inactiv	II. rechtsdrehend
Siedep.	162—164°	169°
Semicarbazon, Schmelzp.	190—192°	180°
Dibenzylidenderivat, Schmelzp.	121—122°	126—128°
Oxim	Oel	43—44° (Schmp.)

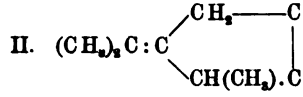
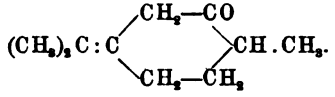
F. Tiemann und R. Schmidt. Ueber die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal[6]). Indem die Identität der *Methyl-1-cyklohexanone-5* aus *Isopulegon* und aus *Pulegon* constatirt und die geringe Abweichung im Drehungsvermögen als auf geringen Verunreinigungen beruhend angenommen wird, glauben die Verfasser die Isomerie dadurch erklären zu sollen, dafs *Citronellal* (I.) mit Condensationsmitteln zunächst den Fünfring: *Isopulegon* (II.), und dieser unter der Einwirkung starker Agentien den Sechsring, *Pulegon* (III), liefert:

---

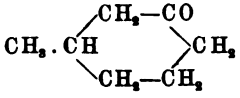
[1]) Bull. soc. chim. 17, 660. — [2]) Ber. 30, 1532—1540. — [3]) A. Einhorn und H. Ehret, Ann. Chem. 295, 183. — [4]) O. Wallach, Daselbst 289, 338. — [5]) F. Tiemann u. R. Schmidt, Ber. 29, 904. — [6]) Ber. 30, 22—32.

Digitized by Google

I. $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO.$

II.  → III. 

Methyl-1-cyklohexanon-5:

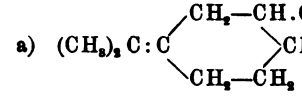
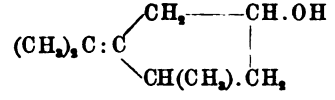


a) aus *Isopulegon*; b) aus *Pulegon* durch Ameisensäure; c) nach Wallach (s. o. *β-Methylcyklohexanon*):

	Siedep.	*d*	n_D	Dreh. im 1 dcm-Rohr
a)	164°	0,9115 bei 20°	1,44305	+ 8° 15′
b)	164°	0,9071 „ 20°	1,44174	+ 11° 55′
c)	169°	0,915 „ 21°	1,4456	—

Semicarbazone des Vorigen, gleichfalls identisch, Schmelzp. 178°.

Pulegol (a); *Isopulegol* (b) aus *Citronellal*:

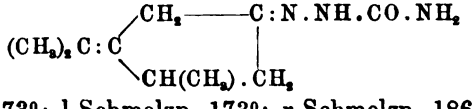
a)  b) 

	Siedep.	*d* bei 17,5°	n_D	α_D 1 dcm-Rohr
a)	108—110° bei 14 mm	—	—	—
b)	91° „ 13 „	0,9154	1,47292	— 2° 40′

Pulegon, a) künstliches; b) natürliches; c) *Isopulegon*:

	Siedep.	*d* bei 17,5°	α_D
a)	97—98° bei 13 mm	0,9368	+ 18° 9′
b)	100—101° „ 15 „	0,9323	+ 22,94°
c)	90° „ 12 „	0,9213	+ 10,15°

Isopulegonsemicarbazone[1]):



d-Schmelzp. 173°; l-Schmelzp. 173°; r-Schmelzp. 186°.

G. Bouchardat und J. Lafont[2]) haben aus *l-Terebenthen* und Schwefelsäure und darauf folgende Behandlung mit alkoholischem Kali neben *Camphen*, *Terpilenen* und ihren Polymeren das Kalisalz des *l-Borneolschwefelsäureesters* erhalten; $[\alpha]_D = -25°$. Säuren liefern l-Borneol: $[\alpha]_D = -36° 48′$. In der

[1]) Ber. 30, 37. — [2]) Compt. rend. 125, 111.

Digitized by Google

Mutterlauge ist ein isomeres Salz $[\alpha]_D = +10^0$, das mit Säuren *r-Fenchol = Isoborneol* — $[\alpha]_D = +10^0$ — liefert.

A. Ginsberg. Zur Geschichte des *Terpinhydrats* und des *Sobrerols* [1]). — Letzterer Körper soll sich wahrscheinlich in allen Terpentinrückständen finden.

A. Ginsberg. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tertiäre monocyklische Alkohole der Terpenreihe [2]). — Wasserabspaltung und Doppelbindung treten glatt ein, wenn Hydroxyl am Kohlenstoff 1 sitzt. Das in 1 stehende Hydroxyl zeichnet sich durch gröfsere Beweglichkeit aus als das in 8, wenn die *benachbarten* Kohlenstoffatome *kein* Hydroxyl enthalten, sonst ist das Hydroxyl recht beständig gegen wasserentziehende Mittel.

Canangoöl. Angaben über das Drehungsvermögen.

Schimmel u. Co. [3]).

Terpineol, $[\alpha]_D = +83^0\,31'$.

α-Thujaketonsäure, Schmelzp. 75 bis 76° [4]). Krystallmessung.

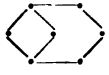
F. H. Tuttle [5]).

O. Wallach. Ueber Verbindungen der *Thujonreihe* [6]).

α,β-Thujaketonsäuren. Derivate und Constitutionserörterung.

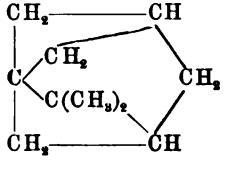
F. Tiemann und F. W. Semmler. Ueber den Abbau von *Tanacetketonsäure* [7]). — Die Auffassung Wagner's, dafs Tanacetketonsäure raumisomer mit *Pinonsäure* sei, wird vollkommen verworfen.

III. Dicyklische Terpene.



Pinen ist kein natürlicher Bestandtheil des Citronenöls, sondern rührt von einer Verfälschung mit Terpentinöl her. Schimmel u. Co. [8]).

J. Godlewski und E. Wagner [9]) kündigen ein neues *Terpen* an, Siedep. 153°, Schmelzp. 65 bis 66°, welches sie aus festem *Brompinen* erhielten und dem sie den Namen *Tricyklen* und als wahrscheinliche die folgende Structur ertheilen:



[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 260—267. — [2]) Daselbst, S. 249. — [3]) Leipzig, Bericht October 1897, S. 7. — [4]) Ann. Chem. 272, 113; 275, 164. — [5]) Zeitschr. Kryst. 27, 528. — [6]) Ber. 30, 421—428. — [7]) Ber. 30, 429—443. — [8]) Bericht, April 1897, S. 19. — [9]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 121.

Digitized by Google

Fenchon. Um die gewöhnlich angenommene Analogie mit Campher zu prüfen, liefsen J. A. Gardner und G. B. Cockburn [1]) Phosphorpentachlorid einwirken.

Fenchon, Siedep. 190 bis 191°, Schmelzp. 6 bis 7°; $[\alpha]_D = 61°\,58'$, lieferte:

Chlorfenchonphosphorsäure, $C_{10}H_{14}ClPO(OH)_2$, weifse Tafeln, Schmelzp. 196°, $[\alpha]_D = 7°\,56'$ (Alkohol). Daneben entsteht wahrscheinlich *Chlorfenchen*, $C_{10}H_{15}Cl$, Siedep. 120 bis 125° bei 20 mm. Campher liefert bekanntlich nur zwei isomere *Dichloride*, $C_{10}H_{16}Cl_2$, die bei der Verseifung dasselbe Chlorcamphen geben.

Darstellung von *Campher* in Pulverform. W. Schmidt, New-York [2]).

Laurineencampher. Krystallmessung. H. Traube [3]).

J. Minguin [4]) publicirte *krystallographische* Daten. 1. *α-d-Borneol* aus Dryobalanops oder künstlich. 2. *α-l-Borneol* aus Baldrianöl etc. 3. *β-d-Isoborneol*, und 4. *β-l-Isoborneol* wurden in die Succinate verwandelt, das racemische Succinat durch Vermischen des von 1. und 2. hergestellt. 1. Hexagonale Tafeln oder orthorhombische Prismen. 2. Krystallographisch identisch mit 1. Beide sind also dimorph. Racemisches aus 1. und 2.: hexagonale Tafeln. — Borneol und Isoborneolsuccinate sind isomorph, Isodimorphismus findet aber nicht statt. Die hexagonale Form der Succinate des Camphers und Borneols ist sehr ähnlich; es scheint daher die Umwandlung von CO in CH(OH) die Krystallform nicht wesentlich zu ändern.

Vergleich der *Borneol*isomerie mit der Cis-trans-Isomerie der *Hexahydrophenolderivate.* E. Knövenagel [5]).

E. Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe. VI [6]).

I. Natürliches *Menthol*, Angaben über das Drehvermögen des von Schimmel u. Co. gelieferten Präparats, Schmelzp. 43°, Siedep. 211 bis 213°, $[\alpha]_D = -49{,}3$ bis $-50{,}7°$; Natriumsalz; Benzoylester, Schmelzp. 54,5°; $[\alpha]_D = 90{,}72°$; Stearinester, Schmelzp. 39°.

II. Trennung von *Menthol* und *Menthon* mittelst Oximirung. Invertirung findet nicht statt.

III. Reductionsverfahren. Aus *L-Menthon*: *Menthol* mit $[\alpha]_D = -25{,}0°$; aus *R-Menthon* in der Hitze: $[\alpha]_D = -24{,}5°$; unter 0°: $[\alpha]_D = -27{,}1°$. Die so erhaltenen *Menthole* haben mithin eine geringere Linksdrehung als natürliches *L-Menthol*

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1156—1159. — [2]) D. R.-P. Nr. 92992 und 87614. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 531. — [4]) Compt. rend. 124, 86—88. — [5]) Ann. Chem. 297, 128. — [6]) J. pr. Chem. 55, 14—31.

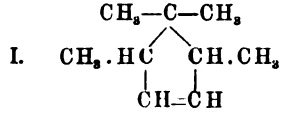
Digitized by Google

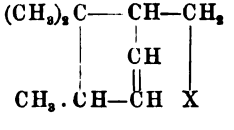
($[\alpha]_D = -49{,}3^0$); sie sind ein Gemisch von Isomeren, die mittelst der Benzoylverbindungen getrennt werden können. Ueber Details siehe das Original. Weiter werden beschrieben *Menthonpinakon*, $C_{20}H_{38}O_2$, rechteckige Tafeln, Schmelzp. 94°; $[\alpha]_D = -0{,}48^0$ bei 20° (5 proc. alkoholische Lösung, 100 mm). — Einwirkung von Natrium auf *Menthone*. — *Isomenthol*, Schmelzp. 78 bis 81°; $[\alpha]_D = +2{,}03^0$. Reactionen desselben. *Carbanilido*verbindungen, Versuche der Trennung; die des natürlichen Menthols lieferte bei der Verseifung (150°) ein *inactives* Menthol, Schmelzp. 49 bis 51°.

E. Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe. VII [1]). — *Borneol* und Reduction des *Camphers*. Aus dem normalen *Campher* entsteht stets ein Gemenge von *Borneol* und *Isoborneol*, die oxydirt den ursprünglichen Campher regeneriren. In dem *Isoborneol* von Bertram und Walbaum [2]) sind das *Isoborneol* des *R*- und das des *L-Camphers* zu fast gleichen Antheilen vereinigt.

J. E. Marsh u. J. A. Gardner. Researches on the Terpens. VII [3]). — *Campher* liefert mit Brom und Phosphortrichlorid zwei isomere *Tribromcampherbromhydrate*, $C_{10}H_{14}Br_4$, getrennt mittelst Ligroin. α) Schmelzp. 168°, $[\alpha]_D = +90{,}3^0$; β) Schmelzp. 143 bis 144°, $[\alpha]_D = +71{,}6^0$. — Mit Natriummethylat entsteht aus beiden dasselbe *Tribromcamphen*, $C_{10}H_{13}Br_3$, Schmelzp. 75 bis 76°; $[\alpha]_D = +33{,}5^0$. — α) entsteht auch aus *Borneol*. Gewöhnliches *Terpentin* aber erzeugt so $C_{10}H_{14}Br_6$, Schmelzp. 150°. — Aus *Campher* und Phosphorpentachlorid entstehen die den obigen analogen Chlorverbindungen $C_{10}H_{14}Cl_4$. α) Schmelzp. 155°; $[\alpha]_D = -9^0$; β) Schmelzp. 168°; $[\alpha]_D = -27{,}7^0$. Zinkstaub liefert mit β) *Chlorcamphen*, Siedep. 202°, $[\alpha]_D = -29{,}7^0$. Ob dies identisch mit dem aus α) erhaltenen, Siedep. 199 bis 201°, $[\alpha]_D = -33{,}2^0$, ist unentschieden. *Chlorcamphen* und Schwefelsäure geben *Hydroxycamphen*, Siedep. 230°, $d = 0{,}9347$ bei $\frac{18{,}5}{18{,}5^0}$. — Nach der Ansicht der Verfasser können die Bredt und Tiemann'schen Formeln die beobachteten Derivate nicht erklären.

F. Tiemann. Ueber *Campholen* [4]). — Siedep. 133 bis 135°. Darstellung. Discussion der Constitution (I.), Abbau.

I.


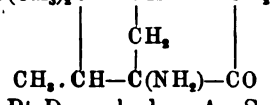
II.


[1]) J. pr. Chem. 55, 31—40. — [2]) Daselbst 49, 1. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 285—296. — [4]) Ber. 30, 594—600.

Digitized by Google

F. Tiemann. Ueber *Campher* [1]). — Verbindungen der β-Campholenreihe (II.). X = CN. Nitril, Siedep. circa 225°, soll optisch inactiv sein. — X = $CH_2.NH_2$. Amin, inactiv, Siedep. 196 bis 198°. Pt-Salz. — X = $CO.NH_2$. Säureamid, Nadeln, Schmelzp. 86°, inactiv. X = COOH. Säure, inactiv, Schmelzp. 52°, Siedep. 245°. Ca-Salz. — X = $COOC_2H_5$. Aethyläther, inactiv, Siedep. 222 bis 225°. Abbau der Säure, der *β-Dioxydihydrocampholensäure*, des *Isocampherphorons*. Constitution der *β-Campholen*verbindungen. Speculationen über die Ursache der optischen Inactivität dieser zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Körper.

F. Tiemann. Ueber *Campher* [2]). *Isoaminocampher* aus

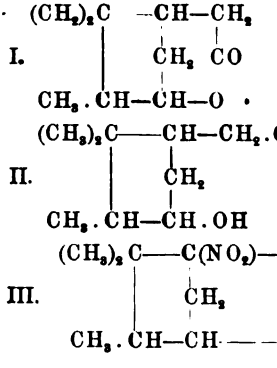


Campheroxim, Siedep. 254° bei 760 mm. Sowohl frei als in Salzlösungen optisch völlig inactiv. Besitzt nur schwach toxische Wirkungen. Oxalat. Chlorhydrat. Pt-Doppelsalz. Au-Salz. Dimethylderivat, Siedep. 268 bis 274° unter Zersetzung. Erörterung der Constitution. Umlagerung in *Dihydrocampholenimid* (I.), Schmelzp. 108°, Siedep. 266°. Ueberführung in Oxydihydrocampholenamid (II.), Schmelzp. 184°:

I. $-\dot{C}(NH_2)-\dot{C}O = -\dot{C}H-NH-\dot{C}O$ II. $\dot{C}(NH_2)-\dot{C}O = -\dot{C}H(OH)\,\dot{C}ONH_2$.

Die Beständigkeit letzterer Verbindung beim Erhitzen wird darauf zurückgeführt, dafs Hydroxyl und $-CH_2.CO.NH_2$ in Cis-trans-Stellung stehen. — Oxim: weifse Prismen, Schmelzp. 165°, daneben ein Isomeres, $-\dot{C}(NH_2)-\dot{C}=N-OH$? Schmelzp. 111°.

F. Tiemann. Ueber *Campher* [3]). *Dehydrocampholenlacton* (I.)



aus *Campheroxim*. Inactiv, wachsartige Masse, Schmelzp. 37°, Siedep. 256°. — *Oxydihydrocampholensäure* (II.), Syn-Form, Schmelzp. 105°. NH_4-Salz, Schmelzp. 138°. Oxydation. Anti-Form aus *Pinonsäure*, Schmelzpunkt nahe dem vorigen. Ueberführung von I. in *β-Campholensäure*. Oxydation: *β-Oxydihydrocampholenlacton*, *β-δ-Dioxydihydrocampholensäure*. — *Nitrodihydrocampholenlacton* (III.); Aminoderivat; *Brom-α-Campholen-*

[1]) Ber. 30, 242—265. — [2]) Daselbst, S. 321—331. — [3]) Daselbst, S. 404—422.

Digitized by Google

säurelacton; *γ-Bromdihydrocampholenlacton*; *Campholenoxydsäure*; *Campholenlacton*. Oxydation der *Campholenoxydsäure*. Discussion der Constitution der Dihydrocampholenverbindungen.

J. Tingle. The action of ethylic oxalate on camphor. II [1]). Umsetzungen des Campheroxal*esters*, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\text{–}CO.CO.OC_2H_5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, mit Phenylhydrazin, der *Säure* mit Hydroxylamin.

Campheroxim liefert mit Jodmethyl *Methylcampherimin* (I.):

I. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C:N.CH_3\end{matrix}\right.$ II. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C:N(Br_2).CH_3\end{matrix}\right.$

Siedep. 203° bei 757 mm, $D = 0{,}92226$ bei 22,75°; $[\alpha]_D = -23{,}6°$. Salze. — Bromid (II.), Schmelzp. 133 bis 134°. M. O. Forster [2]).

O-Aether und *Ester* des *Campheroxims*. M. O. Forster [3]).

$C_{10}H_{16}:N.O.CH_3$, *Methyläther*, Siedep. 181,5 bis 182,5° bei 357 mm; 210° bei 760 mm; $d = 0{,}9631\,\frac{20}{20°}$; $0{,}9605\,\frac{20}{4°}$; $[\alpha]_D = -13{,}05°$ bei 20°. Nitrat, Jodhydrat.

$C_{10}H_{16}:N.O.C_2H_5$, *Aethyläther*, Siedep. 185° bei 336 mm; 218 bis 219° bei 765 mm; $d = 0{,}9470$ bei $\frac{23{,}5}{23{,}5°}$; $[\alpha]_D = -19{,}0°$ bei 23,5°.

$C_{10}H_{16}:N.O.C_7H_7$, *Benzyläther*, Oel (zerfällt bei der Destillation in Benzaldehyd und Campherimin); $[\alpha]_D = -16{,}4°$ bei 19,5° in alkoholischer Lösung. Zersetzungen.

$C_{10}H_{16}:N.O.CO.CH_3$, *Acetylcampheroxim*, Oel; $[\alpha]_D = -45{,}8°$ bei 20° (Alkohol).

$C_{10}H_{16}:N.O.CO.C_6H_5$, *Benzoylcampheroxim*, rhombische Prismen der sphenoidischen Hemiëdrie, Schmelzp. 88 bis 90°; $[\alpha]_D = -40{,}7°$ bei 18° (Alkohol).

$C_{10}H_{16}:N(OH)HBr$, *Campheroximhydrobromid*, monokline Prismen, Schmelzp. 174°; $[\alpha]_D = -35{,}8°$ bei 22,5° (Alkohol).

$(C_{10}H_{17}NO)_2PtH_2Cl_6$, *Campheroximplatinchlorid*, rothe Prismen, Schmelzp. 156,5°.

Oxim des *inactiven Camphers* (aus i-Borneol). Grofse, monokline Tafeln, Schmelzp. 118°. Unmittelbar nach dem Erstarren entsteht zuerst die kubische, dann die zweiaxige Modification, die identisch scheint mit der activen Form. Nach längerem Stehen geht die inactive Form in eine dritte Modification über,

---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 393—409. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 191—200. — [3]) Daselbst, S. 1030—1050.

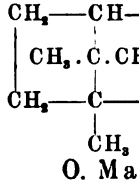
Digitized by Google

die wahrscheinlich identisch ist mit der aus Lösungen erhaltenen racemischen.

Oxycampher, $C_8H_{14}\langle{}^{CH.OH}_{CO}$, Schmelzp. 196 bis 198°, aus *Campherchinon* durch Reduction. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning [1]).

Oxycampher scheint physiologisch ein Antagonist des Camphers zu sein. E. Merck [2]).

O. Manasse. Ueber *Oxycampher* [3]). Dargestellt aus Campherchinon: schneeweifses, fast geruchloses Pulver. Spec. Drehung = 9,5°.



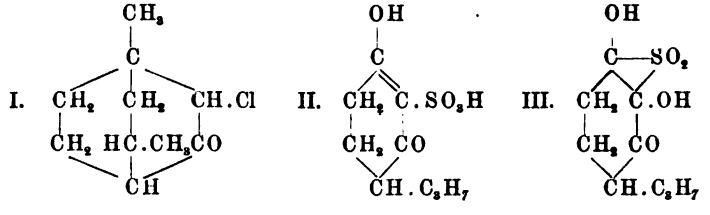
Pharmakologisches Verhalten u. A. wirksam bei verschiedenen Formen der Dyspnoë. Derivate: Semicarbazon, Schmelzp. 182 bis 183°; Phenylhydrazon, Schmelzp. 137,5°; Oxim, Schmelzp. 86 bis 87°; Phenylsulfon, Schmelzp. 95 bis 96°.

O. Manasse und E. Samuel. Reactionen des Campherchinons [4]).

G. Oddo [5]) erhielt aus *Campherchinon* und Hydrazin *Biscamphanoxim*, Schmelzp. 217 bis 218° und studirte die Oxydation von *Campherchinon* zu *Camphersäure*, die Stellung des Broms in der *Bromcamphocarbonsäure* und im *Bromcampher*. *α-Dibromcampher* giebt mit Natrium neben gewöhnlichem *Dibromcampher* einen *Dibromdicampher* $(C_{10}H_{15}BrO)_2$, Schmelzp. 128 bis 129°. — *β-Dibromcampher* eliminirt so beide Bromatome.

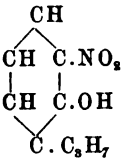
P. Cazeneuve. Sur la transformations des phénols sulfonés dérivés du camphre en orthocrésol dinitré, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{O}H)(\overset{3\,5}{N}O_2)_2$ [6]).

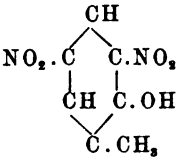
Derselbe. Sur la constitution du camphre et les phénols nitré dérivés [7]). — Folgende Formeln illustriren die Ansichten des Verfassers. I. *Chlorcampher*; II. *Camphosulfonsäure*; III. *Camphosulfon*; IV. *Propylnitrophenol*; V. *o-Dinitrokresol*:



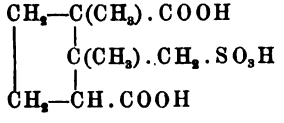
[1]) D. R.-P. Nr. 91718. — [2]) Bericht über 1897, Darmstadt. — [3]) Ber. 30, 660. — [4]) Daselbst, S. 3157. — [5]) Gazz. chim. ital. 27, II, 117—131. — [6]) Bull. soc. chim. 17, 199—201. — [7]) Daselbst, S. 202—206.

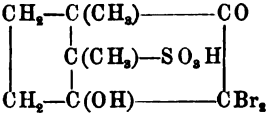
Digitized by Google

IV. 

V. 

A. Lapworth und F. St. Kipping[1]) oxydirten *Bromcampher-sulfosäure* zu *Sulfocamphersäure* (I.), untersuchten Salze und Chlorid. Das Ammonsalz der *Bromcamphersulfosäure* liefert mit Salpetersäure *Hydroxydibromcamphersulfosäure* (II.):

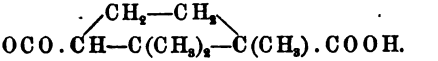
I. 

II. 

Ferner werden beschrieben *Dibromcamphersulfolacton* und *Hydroxydibromcamphersulfonsäurebromid*. Letzteres krystallisirt rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch.

L. Balbiano. Ueber die Constitution der *Camphersäure*[2]). — Die Untersuchung der durch Oxydation der *Camphersäure* entstehenden Säure $C_8H_{12}O_5$ (Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Halogenwasserstoff, Phosphorchloriden) führt zur Formel (I.), und zum Schema (II.) für *Camphersäure* (Bredt):

I. $HOCO.CO.C(CH_3)_2.CH(CH_3).COOH$

II. 

Die Ansichten von Bredt, Tiemann, Wagner und Aschan werden discutirt.

$C_{10}H_{16}O_4 + {}^1/_2(CH_3)_2CO$, *r-Camphersäure-Krystallaceton*-verbindung. Krystallmessung. Die specifische Rotation der Acetonlösung ist nicht merklich verschieden von der in anderen Lösungsmitteln beobachteten. W. J. Pope[3]).

Camphersäureanhydrid. Krystallmessung. W. J. Pope[4]).

L. Balbiano. Ueber die Oxydationsproducte der *Camphersäure*[5]). — Die Constitutionserörterung auf Grund der Abbauproducte führt den Verfasser zu der Ansicht, dafs die Bredt'sche Formel allen anderen vorzuziehen sei.

Isocamphersäure aus *Thujen*, Schmelzp. 146 bis 147°[6]). Krystallmessung. F. H. Tuttle[7]).

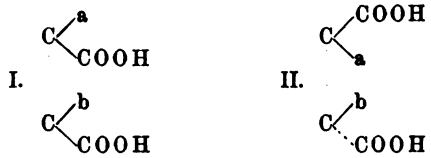
---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 1—26. — [2]) Ber. 30, 1901—1909. — [3]) Zeitschr. Kryst. 28, 128. — [4]) Daselbst, S. 131. — [5]) Ber. 30, 289—294. — [6]) Ann. Chem. 275, 180. — [7]) Zeitschr. Kryst. 27, 528.

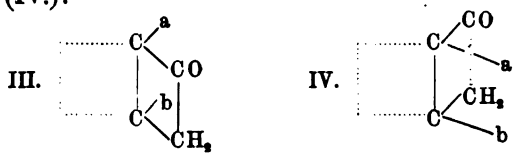
Digitized by Google

L. Bouveault. Sur la constitution de l'acide camphorique[1]).

F. St. Kipping und W. J. Pope. Optical Inversion of Camphor[2]). — Von den *Camphersäuren* sind sechs Isomere bekannt. Die leicht Anhydride bildenden Camphersäuren sind Cis-Formen (I.), die Isocamphersäuren Trans-Formen (II.):



Den *Camphersäuren* (I.) entspricht der *d-Campher* (III.) und der *l-Campher* (IV.):



Die Entstehung zweier optisch isomerer *Sulfochloride* aus *d-Campher* muſs unter tiefgreifender Umlagerung vor sich gehen: die Gruppen a und b gehen von der rechten in die linke Stellung über und ebenso führt der ganze Complex $-CO-CH_2-$ entgegengesetzte Bewegung aus. Die Inversion besteht mithin in einer Rotation eines Theils einer geschlossenen Kette um einen anderen, wie dies Fig. III. und IV. veranschaulichen sollen.

Dieselben. Derivatives of Camphoric Acid. II.[3]). Optically inactive Derivatives. Neu beschrieben werden:

inactive *π-Chlorcamphersäure*, $C_{10}H_{15}ClO_4$, Prismen, Schmelzp. 194 bis 195°.

Anhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, Schmelzp. 193 bis 194°.

π-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, Schmelzp. 203 bis 204°.

Anhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, Schmelzp. 155 bis 156°.

Diese extramolekular compensirten Körper sind den activen sehr ähnlich. Krystallmessung des activen π-Bromcamphersäureanhydrids.

inactive *Trans-π-camphansäure*, $C_{10}H_{14}O_4$, monokline Prismen, Umlagerung bei 130°, Schmelzp. 164 bis 165°. Die active Säure tritt in mehreren krystallographischen Modificationen auf.

inactive *Cis-π-camphansäure*, $C_{10}H_{14}O_4$, hexagonale Tafeln. Die Krystalle der activen Säure drehen alle nach derselben Richtung.

---

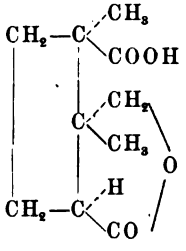
[1]) Bull. soc. chim. 17, 990—998. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 956—962. — [3]) Daselbst, S. 963—988.

Digitized by Google

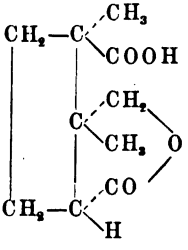
Die inactive kann durch Krystallauslese in d- und l-Form gespalten werden.

Inactive *Trans-Camphotricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$, monokline Prismen, Schmelzp. 224 bis 225°. Anhydrid, monoklin, Schmelzp. 253 bis 254°. — Die Configuration der *Camphansäuren* (I., II.) und der *Tricarbonsäure* (III.) wird durch folgende Bilder veranschaulicht:

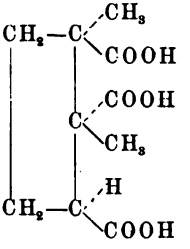
I. trans



II. cis



III.



i-Camphoronsäure, $(COOH).C(CH_3)_2.C(CH_3)(COOH).CH_2.COOH$, Schmelzp. 168°, identisch mit der aus *Campher* von Aschan früher erhaltenen, wurde von W. H. Perkin und J. F. Thorpe [1]) synthetisch dargestellt aus *Dimethylacetessigester* und *Bromessigester*.

Campheranhydridketonsäureäthyläther [2]). Krystallmessung. H. Dufet [3]).

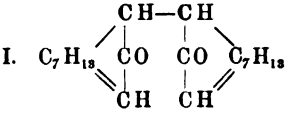
Dicampher, $(C_{10}H_{15}O)_2$, und *Dicamphendion*, $(C_{10}H_{14}O)_2$, wurden aus *Bromcampher* und Natriummetall in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Toluol, erhalten. Trennung durch Krystallisation. Ersterer, farblose Nadeln, Schmelzp. 165 bis 166°, letzterer, gelbe, flachprismatische Nadeln, Schmelz. 192 bis 193°. Mit Hydrazinchlorhydrat bilden sie in essigsaurer Lösung Dicamphanhydrazin, $(C_{10}H_{15})_2N_2$, bezw. *Dicamphenpyridazin*, $(C_{10}H_{14})_2N_2$. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. [4]).

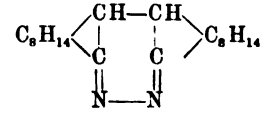
G. Oddo. Gruppe des $\beta\beta$-Dicamphers [5]). — Neue Verbindungen: I. *$\beta\beta$-Dicampher*, Schmelzp. 165 bis 166°, Siedepunkt oberhalb 350°; $[\alpha]_D = -28°\,4'$ bei 27° (5 proc. Benzollösung); $[\alpha]_D = -4°\,69'$ bei 22° (2½ proc. Alkohollösung). — II. *Dicamphandihydropyridazin*, Schmelzp. 155 bis 156°; $[\alpha]_D = +118°\,8'$ bei 22° (5 proc. Benzollösung). — III. *Dicamphenhexan-1,4-dion*, Schmelzp. 192 bis 193°; $[\alpha]_D = -331°$ bei 27° (5 proc. Benzollösung); $[\alpha]_D = +381°$ bei 24° (2,9 proc. Alkohollösung). *Di-*

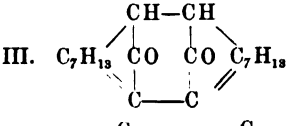
[1]) Chem. Soc. J. 71, 1169—1194. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 901. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 633. — [4]) D. R.-P. Nr. 94498. — [5]) Gazz. chim. ital. 27, I, 149—194.

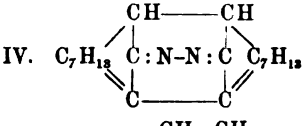
Digitized by Google

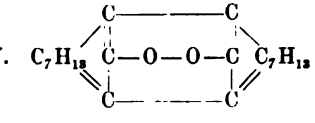
camphenhexan-1-on-4(phenyl)-hydrazon, a) Schmelzp. 117 bis 118°; b) Schmelzp. 177 bis 178°; a) (roth) geht beim Kochen mit Alkohol oder Wasser in b) (gelb) über. — IV. *Dicamphanhexanazin*, Schmelzp. 201 bis 202°; $[\alpha]_D = +52°6'$ bei 27° (5 proc. Benzollösung). Derivate mit: Cl H, SCNH, Pikrinsäure; Chloraurat, Chlorplatinat, Jodmethylat, Methylhydrat. — V. *Dicamphenhexadienperoxyd*; $[\alpha]_D = +296°$ bei 16° (3,5 proc. Benzollösung); $[\alpha]_D = +354°7'$ bei 15° (2,9 proc. Alkohollösung). — VI. *Camphanoncamphersäure*, Schmelzp. 224 bis 225°. Krystallmessung. $[\alpha]_D = +93°36'$ bei 12,6° (4,75 proc. Alkohollösung). Methylester, Schmelzp. 94 bis 95°; Aethylester, Schmelzp. 79°. — VII. *Trans-Dicamphandisäure*, Schmelzp. 265 bis 266°. Krystallmessung. Salze. $[\alpha]_D = +90°6'$ bei 18,5° (2,25 proc. Alkohollösung). *β-Cis-Säure*, Schmelzp. 178 bis 180° aus dem Anhydrid VIII., Schmelzp. 162°, welches aus der Trans-Säure mit Acetylchlorid entsteht. — *Anhydrid der α-Dicamphandisäure*, Schmelzp. 143 bis 144°; $[\alpha]_D = -142°$ bei 14° (1,1 proc. Alkohollösung). Die Ansichten über die Structur sind in folgenden Formeln enthalten:

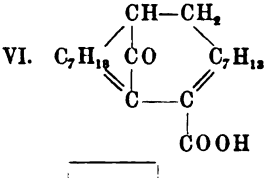
I. 

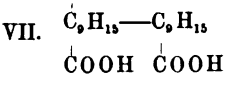
II. 

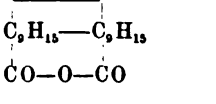
III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

G. Oddo. Einwirkung von Natrium auf *Dicampher* und auf *Dicamphanhexandion* und über die Anwesenheit der Gruppe $CH_2.CO.CH$ im Molekül des *Camphers* [1]).

Derselbe. Einwirkung von Natrium auf *Campher* [2]).

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 197—202. — [2]) Daselbst, S. 203—207.

Digitized by Google

Caryophyllenalkohol, Schmelzp. 94 bis 95° [1]). Krystallmessung. F. H. Tuttle [2]).

Sesquiterpen [3]). Krystallmessungen des Chlorids, Bromids, Jodids, Nitrats. F. H. Tuttle [4]).

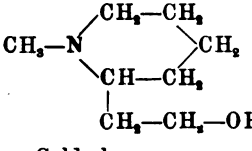
H. Bekurts und J. Tröger [5]) fanden, dafs das *Sesquiterpen* des Angosturarindenöles schwach rechts dreht. Das Rohöl dreht stark links, der daraus gewonnene Alkohol ist inactiv und liefert das r-Sesquiterpen.

Alkaloidgruppe.

M. Scholtz. Der künstliche Aufbau der Alkaloide [6]).

J. Guareschi. Einführung in das Studium der Alkaloide. Deutsch von H. Kunz-Krause [7]). — Dem im Vorjahre angezeigten ersten Theile ist nunmehr der zweite gefolgt. Der Abschnitt über Basen mit geschlossenen Ketten wird darin zum Abschlufs gebracht, dann werden die Metallamine und die Alkaloide im engeren Sinne, die Ptomaïne und Leukomaïne behandelt. Auch in diesen Abschnitten erweist sich das Werk durch die Berücksichtigung der neuesten Literatur als den modernen Anforderungen vollkommen entsprechend.

A. Ladenburg „Zur Abwehr“ [8]) hält gegenüber A. Lipp [9]) daran fest, dafs er mit reinem Material gearbeitet habe, dafs das *n-Methylpipecolylalkin* nicht durch *Dimethylamidoheptylalkohol* verunreinigt war, und dafs mithin die Isomerie, welche nur durch die Annahme des asymmetrischen Stickstoffs erklärbar sei, bestehen bleibe:

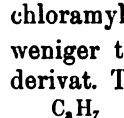


	Lipp:	Ladenburg:
Siedep. . . .	214—215,5°	232,5°
erstarrt bei	—20° nicht;	langsam bei niederer Temperatur
Goldsalz . . . . . Schmelzp.	127—128°	169—170°
Hg-Doppelsalz	+ 6 $HgCl_2$	+ 5 $HgCl_2$
Schmelzp.	166—167°	211°
Chlormethylat	sehr	etwas zerfliefslich
Chlormethylat-Goldsalz . . Schmelzp.	101—102°	211°

[1]) Ann. Chem. 271, 288. — [2]) Zeitschr. Kryst. 27, 528. — [3]) Ann. Chem. 271, 289. — [4]) Zeitschr. Kryst. 27, 526—527. — [5]) Arch. Pharm. 255, 535, 634—645. — [6]) Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. II. 2. Stuttgart, F. Enke, 1897. — [7]) Berlin, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung (H. Heyfelder), 1897. — [8]) Ann. Chem. 295, 370—374. — [9]) Daselbst 294, 135.

Digitized by Google

β-Propylpiperidin, $C_8H_{17}N$. a) Synthetisch aus β-Propylchloramylamin, inactiv, Siedep. 174° bei 758 mm; $d\frac{20}{4^0}$: 0,8475, weniger toxisch als Coniin. HCl, Au-Salz. Phenylthioharnstoffderivat. Trennung mittelst d- und l-weinsaurer Salze in b) linksdrehendes, Siedep. 174° bei 752,5 mm; $[\alpha]_D$ = — 5° 44′ bei 16° im 100 mm-Rohr; $d\frac{19^0}{4^0}$ = 0,8517, das d-Bitartrat + H_2O, Schmelzp. 161°. — c) Rechtsdrehendes, bei 16°: $[\alpha]_D$ = + 5° 55′. Chlorhydrat, Schmelzp. 147°, wie das von b); das l-Bitartrat + H_2O, Schmelzp. 158°. d-α-Alkylpiperidin-d-bitartrat und l-β-Alkylpiperidin-d-bitartrat sind in Wasser weniger löslich, als l-α-Alkylpiperidin-d-bitartrat und d-β-Alkylpiperidin-d-bitartrat.



J. D. Granger[1]).

M. Mugdan. Ueber das *Dimethylconiin*[2]). — Die Spaltung des *Dimethylconiumhydroxyds* verläuft in drei Richtungen: 1. (untergeordnet) in *Methylconiin* und Methylalkohol; 2. zwischen Stickstoff und α-Kohlenstoff; 3. zwischen Stickstoff und α_1-Kohlenstoff auf der anderen Ringseite, in letzteren Fällen unter Bildung einer Aethylenbindung. — Das *Dihydrodimethylconiin* ist ein Gemenge von zwei Basen, ebenso das *Dimethylconiin* und zwar:

I. $N(CH_3)_2.\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{C}H.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$. II. $N(CH_3)_2.(CH_2)_4.CH{=}CH.CH_2.CH_3$.

In II. ist der Ort der Doppelbindung noch unsicher. Die optische Activität des *Dimethylconiins* ist durch das asymmetrische Kohlenstoffatom der Formel I. erklärt.

Dimethylconiin aus Coniin puriss. (Merck) besitzt Drehungswinkel 5,5° (früher 13,47° beobachtet).

Methylconiin, Siedep. 181 bis 187°. Drehungswinkel + 42,2°.

Dihydrodimethylconiin, Siedep. 184 bis 186°. Drehungswinkel + 3,6°. — Ueber Eigenschaften von Jodiden, Au- und Pt-Salzen siehe das Original.

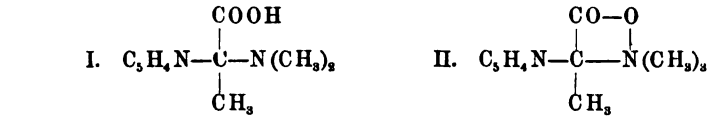
Coniineisen- (I.) und *-aluminium* (II.) *alaun*. $[\alpha]_D$ I. = + 0,53°; II. + 0,68°. Aetzfiguren. H. Traube[3]).

A. Petit und M. Polonovski. Contribution à l'étude de la pilocarpine et de la pilocarpidine[4]). — Das letztere (I.) entsteht aus Pilocarpin (II.)

---

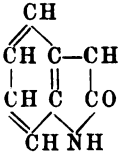
[1]) Ber. 30, 1060. — [2]) Ann. Chem. 298, 131—147. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 531. — [4]) Bull. soc. chim. 17, 554—570.

Digitized by Google



bei Einwirkung von heifser Natriumäthylatlösung, Syrup; $[\alpha]_D = +106^0$ bei 18^0 (2proc. H_2O-Lösung). Das Drehvermögen der Salze wird fast nur durch den Gehalt an Base bestimmt. Carbonate und Ammoniak scheinen das Drehvermögen nicht wesentlich zu ändern, fixe Alkalien erniedrigen in Folge der Bildung einer basischen Verbindung. Pilocarpidin, Syrup; $[\alpha]_D = +50^0$ (bei 18^0, 2proc. Lösung). Carbonate und Ammoniak beeinflussen das Drehvermögen. NaOH verwandelt $[\alpha]_D$ zu -3^0. Salze mit Angaben der Schmelz- und der Drehvermögen. Die oben gegebenen Formeln sind nicht haltbar, da nach A. Petit und M. Polonovski[1]) die beiden Körper isomer sind und bei der Umwandlung *kein Methyl* abgespalten wird.

E. Merck. „Ueber *Pilocarpidin*“[2]). — Angaben über Pilocarpinchlorhydrat, das nach dem Erhitzen auf 200 bis 205^0 *inactiv* wird; Pt-, Au-Salze. Einfluſs der Zeit und der Temperaturhöhe auf die Drehungsverminderung. Analoge Versuche mit Pilocarpidinchlorhydrat. Einwirkung von Salzsäure auf Pilocarpin in wässeriger Lösung. Kochen der Base mit Wasser. Die Versuche ergaben, daſs der von Hardy und Calmels bezw. Petit und Polonovski behauptete leichte Uebergang von Pilocarpin in Pilocarpidin unter den studirten Verhältnissen nicht stattfindet, und daſs das Pilocarpidin in den Jaborandiblättern fertig gebildet enthalten ist.



Versuche, das *Aethylindolinon* mittelst Weinsäure in die activen Componenten zu zerlegen, waren erfolglos. K. Brunner[3]).

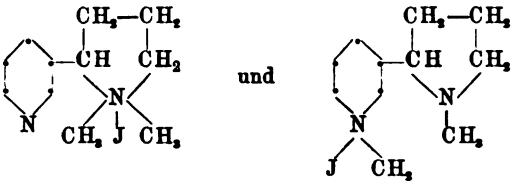
Nicotin, $[\alpha]_D$ bei 20^0 beträgt 166,15 bis $166,64^0$. Einfluſs der Volumänderung auf die Drehung.

R. Pribram und C. Glücksmann[4]).

A. Pictet und P. Genequand. Ueber die Jodmethylate des *Nicotins*[5]). Durch die Darstellung *zweier* Jodide quaternärer Ammoniumbasen ist der Beweis erbracht, daſs beide Stickstoffatome des Nicotins tertiär gebunden sind:

[1]) Bull. soc. chim. 17, 702. — [2]) Bericht über 1897, Darmstadt. — [3]) Monatsh. Chem. 18, 542. — [4]) Daselbst, S. 144. — [5]) Ber. 30, 2117–2125.

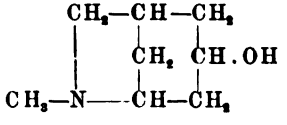
Digitized by Google



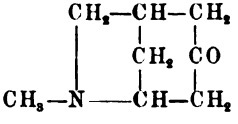
Discussion der *Tropin*constitution [1]). — Erschöpfende Methylirung des *Hydrotropidins* [2]). — Dibenzaltropinon. R. Willstätter [3]).

R. Willstätter. Ueber die Constitution des *Tropins* (VIII) [4]). Die auf Experimente begründete ausführliche Discussion der verschiedenen Constitutionsmöglichkeiten führt schliefslich zu folgenden Bildern:

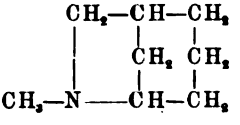
Tropin, stereoisomer mit ψ-Tropin:



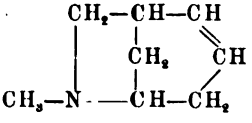
Tropinon:



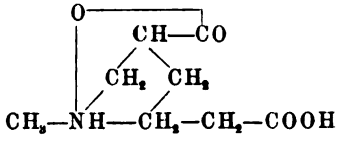
Hydrotropidin = „Tropan":



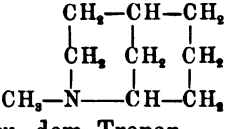
Tropidin:



Tropinsäuren:



Letztere bilden den Uebergang zur Cocaïngruppe: die aus Ecgonin und Tropin entstehenden Tropinsäuren unterscheiden sich nur *optisch*. Ferner erscheinen nun auch die Granataninbasen



in naher Beziehung zu dem Tropan. — Optische Angaben über die neu gewonnenen Derivate liegen nicht vor.

[1]) Ber. 30, 709. — [2]) Daselbst, S. 721. — [3]) Daselbst, S. 731. — [4]) Daselbst, S. 2679—2719.

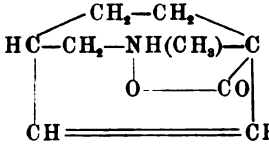
Digitized by Google

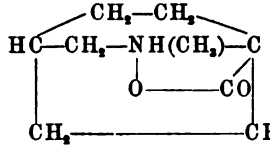
F. Garelli[1]). Versuche, die Constitution des Tropins und Granatanins auf kryoskopischem Wege zu bestimmen.

Discussion der Tropinconstitution. C. Harries[2]).

Tropin-Abkömmlinge. A. van Son[3]).

Hydroecgonidin. Die Inactivität dieses Körpers ist nach R. Willstätter[4]) darauf zurückzuführen, dafs durch die Sättigung des Hydrobenzolringes die Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome des Anhydroecgonins (I.) aufgehoben wird:





H. A. D. Jowett. Some New Gold Salts of Hyoscine, Hyoscyamine and Atropine[5]).

Die *Umlagerung* des *Cinchonins* durch Säuren hält Zd. H. Skraup[6]) für analog der von Maleïn- und Fumarsäure. Das *Cinchotin*, dem im Gegensatz zum Cinchonin die Doppelbindung fehlt, wird nicht umgelagert.

Cinchotin, $[\alpha]_D = +2{,}659^0$. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure fand keine Umlagerung statt, wie die Drehgröfse der regenerirten Base bewies. Zd. H. Skraup[7]).

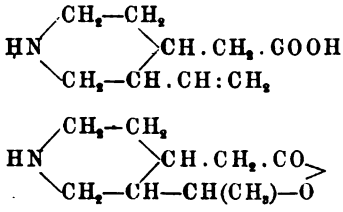
F. Roques. Recherches sur la cinchonicine[8]). Dieses Isomere des *Cinchonins*, $C_{19}H_{22}ON_2$, klinorhombische oder trikline Krystalle, entsteht aus letzterem beim Erhitzen des Bisulfats; $[\alpha]_D = +54{,}75^0$ (1 proc. alkoholische Lösung), Schmelzp. 49 bis 50°. Drehvermögen der Chlorhydrate. Chemische Eigenschaften. — Durch Umlagerung von *l-Cinchonidin* entsteht dasselbe *d-Cinchonicin*; $[\alpha]_D = +57{,}5$ bis 58° (1 proc. alkoholische Lösung). Basische Salze mit Angabe des Drehvermögens: Oxalat, Tartrat, Nitrat, Jodhydrat; Chlorhydrate, neutrales Nitrat, Succinat. Doppelsalze mit Chlorzink, Chlorcadmium. Chlormethylat, Jodmethylat, Bromäthylat, Jodäthylat. Vergleich des *Cinchonicins* mit dem *Cinchotoxin* von Miller und Rhode.

Merochinen, $C_9H_{15}O_2N$. Das Chlorhydrat dreht rechts, das mittelst Arsensäure erhaltene Isomere des Merochinens dreht

---

[1]) Gazz. chim. ital. 27, I, 384. — [2]) Ann. Chem. 296, 328. — [3]) Arch. Pharm. 235, 685—693. — [4]) Ber. 30, 703. — [5]) Chem. Soc. J. 71, 679—682. — [6]) Monatsh. Chem. 18, 412. — [7]) Daselbst, S. 416. — [8]) Ann. chim. phys. 10, 234—283.

Digitized by Google



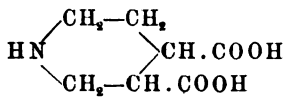
nicht, ebenso das Platindoppelsalz. Das inactive Isomere enthält 2 Mol. Wasser, die bei 100° weggehen. Schmelzp. ca. 220°. Das Umlagerungsproduct kann vielleicht als ein Lacton aufgefafst werden. Dies enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome, während der active Ausgangskörper deren nur zwei enthält. W. Königs[1]).

Chinin- und *Cinchonidin*carbonsäureester aus den Alkaloiden mit Chlorkohlensäureester. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer und Co., Frankfurt a. M.[2]).

Cinchonidinchlorkohlensäureäther, $C_{19}H_{21}N_2O.CO.Cl$, aus Cinchonidin und Phosgen, farblose Nadeln, Schmelzp. 191°. Vereinigte Chininfabriken, Zimmer und Co., Frankfurt a. M.[3]).

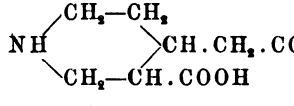
Chininderivat[4]), $C_{20}H_{23}N_2O_2.CO.Cl$.

Hexahydrocinchomeronsäure, (I.) $C_7H_{11}NO_4$ und *Loiponsäure* (II.) (aus Cincholoiponsäure) werden von W. Königs[5]) als cis-trans-Isomere der folgenden Formel betrachtet. Eine Spaltung von



I. in ihre Componenten ist bisher nicht gelungen. II. als die labile Form geht durch Erhitzen mit Alkali in I. über. II. dreht als Chlorhydrat (0,5 g in 6 ccm Wasser im 1 dcm-Rohr) + ca. 1°. — Bei der Umlagerung wird sie inactiv. Schmelzpunkt von I. und II. je nach Erhitzen 268 bis 270° oder 275°; Chlorhydrate, Schmelzp. 240 bis 242° unter Zersetzung; Bromhydrate, Schmelzp. 220 bis 222° (unscharf); Hydrochloraurate, Schmelzp. 205° unter Zersetzung. Identität der Umlagerungssäure von II. mit I. nachgewiesen durch krystallographische Messung der Chlorhydrate.

Cincholoiponsäure (aus Merochinen), $C_8H_{13}O_4N$. Die rechtsdrehende Säure geht beim Erhitzen mit Kali in eine linksdrehende über, deren Chlorhydrat, Schmelzp. 197°, (1 g in 6 ccm Wasser) im 1 dcm-Rohr



— 3,5 bis 4° dreht. Säure scheint Krystallwasser zu enthalten; Schmelzp. ca. 246°. Nitrosamin, Schmelzp. 173 bis 175°; N-Aethylderivat, Schmelzp. 214 bis 215° unter Zersetzung. W. Königs[6]).

---

[1]) Ber. 30, 1335. — [2]) D. R.-P. Nr. 91370; vgl. D. R.-P. Nr. 90848. — [3]) D. R.-P. Nr. 93698. — [4]) D. R.-P. Nr. 90848. — [5]) Ber. 30, 1326–1332. — [6]) Daselbst, S. 1332.

Digitized by Google

N-Aethylcincholoiponsäuren, $C_{10}H_{17}O_4N$, a) Rechtsdrehende aus Cincholoiponsäure; b) linksdrehende (ungefähr gleich stark wie a) aus Anhydro-N-Aethylcincholoiponsäure, Schmelzp. 13 bis 14° höher als a); b) giebt mit Essigsäureanhydrid die folgenden Anhydroproducte. W. Königs [1]).

Anhydro-N-Aethylcincholoiponsäuren, $C_{10}H_{15}O_3N$, aus N-Aethylcincholoiponsäure und Essigsäureanhydrid oder Glycerin: Zwei Isomere: α) Schmelzp. 194° (Hauptmenge); β) Schmelzp. 105°. Beide drehen nach links, α) stärker als β), während die Ausgangssäure rechts dreht. Ag-Salze. Reactionen. Ueberführung in Ausgangssäure und ein Isomeres. W. Königs [2]).

W. R. Dunstan und F. H. Carr. Aconitalkaloide. XIV [3]). *Pseudoaconitin*, $C_{36}H_{49}O_{12}N$, $[\alpha]_D = +18°36'$ bei 15°, wahrscheinlich triklin-hemiëdrisch. Aus Aconitum ferox-Species. Salze. — *Veratrylpseudoaconin*, $C_{34}H_{47}O_{11}N$, H_2O, $[\alpha]_D = -38°18'$ bei 16°, Schmelzp. 199°. Salze. Spaltung in Veratrinsäure und *Pseudoaconin*: $[\alpha]_D = +30°6'$. Salze. — Aus *Pseudoaconitin* wurden Essigsäure und Pyropseudoaconitin, $C_{34}H_{45}O_{10}N$, erhalten. Salze. Constitutionsdiscussion.

Isonarcotin. E. Bandow [4]) stellte die sauren weinsauren Salze dar und versuchte durch fractionirte Krystallisation zu einem activen Isonarcotin zu gelangen, aber ohne Erfolg: die aus den Salzen freigemachte Base war in allen Fällen inactiv.

$C_{22}H_{23}O_7N$, $C_4H_6O + 3^1/_2 H_2O$: a) r-Bitartrat, lange, farblose Nadeln; b) l-Bitartrat, kleine, weifse Blättchen, Schmelzpunkt (wie a) ca. 180°; c) saures traubensaures Salz, wasserfrei, kleine weifse Nadeln, in kaltem Wasser fast unlöslich. — Derivate des Isonarcotins: Jodmethyl- und Jodäthyladditionsproduct und die entsprechenden Hydroxyde; *Hydrodicotarnin* (durch Oxydation) $C_{24}H_{28}O_6N_2$, kleine hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 211°. BrH-, JH-Salz.

E. Schmidt. Die Alkaloide der Lupinensamen [5]).

L. S. Davis. *Lupanin* [6]). Es sind beschrieben: $C_{15}H_{24}ON_2$, Rechts-Lupanin, inactives Lupanin, welches als Rhodanat in hemimorphen Krystallen auftritt, von denen die einen *rechts*, die anderen *links* drehen, so dafs also hier die Spaltung eingetreten ist; Links-Lupanin. Nur die beiden ersten sind im Samen der

---

[1]) Ber. 30, 1334. — [2]) Daselbst, S. 1333. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 350—359. — [4]) Ber. 30, 1745—1749. — [5]) Arch. Pharm. 235, 192—198. — [6]) Daselbst, S. 199—240.

Digitized by Google

weifsen Lupine enthalten. R + L geben wieder das racemische Inactive. Die Formel des Lupanins ist in $C_8H_{14}N$–O–$C_7H_{10}N$ aufzulösen.

L. Berend. Lupinin und Lupinidin[1]). Die Salze des letzteren drehen alle stark links.

K. Gerhard. Ueber die Alkaloide der schwarzen Lupine[2]): l-Lupanin, Lupinidin, — die der perennirenden Lupine[3]): r-Lupianin. Ueber andere Lupinenarten[4]).

A. Soldaini. Alkaloide von Lupinus albus[5]): i- und r-Form.

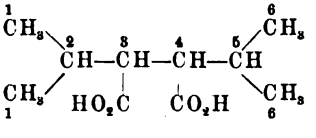
P. Lamers. *Cytisin*[6]). Das Alkaloid behält seine Linksdrehung; $[\alpha]_D = -81^0\,21'$ bis $82^0\,37'$ auch beim Erhitzen auf 160° oder beim Erhitzen mit Chinolin auf 140°.

III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.

Allgemeines.

Typus: $\overset{a}{b}\!>\!C\!<\!\overset{b}{c}$

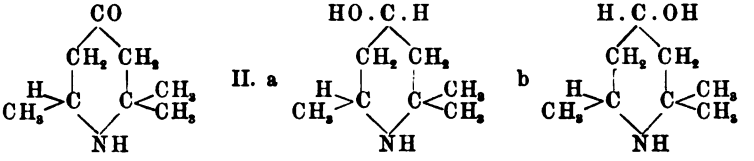
K. Auwers. Ueber substituirte Bernsteinsäuren[7]). Die Thatsache, dafs alle untersuchten symmetrischen *Dialkylbernsteinsäuren*, auch die mit dem grofsen *Decylrest*, in zwei stereoisomeren Formen auftreten, die *Diisopropylbernsteinsäure* aber nicht, führt den Autor zu dem Schlufs, „dafs die *Gröfse* oder *Schwere* ihrer Radicale keinen Einfluſs auf die Bildung stereoisomerer Formen ausübt, dafs dagegen Anhäufung von Methylen die Existenz stereoisomerer Modificationen verhindern kann, ein Ergebnifs, das mit zahlreichen anderen Beobachtungen, wie z. B. den Bischoff'schen Untersuchungen über Verkettungen, im Einklang steht". Die hier erwähnte Anhäufung bezieht sich eben auf die kritischen Positionen 1 bis 6:



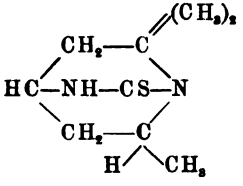
[1]) Arch. Pharm. 235, 262—289. — [2]) Daselbst, S. 342—355. — [3]) Daselbst, S. 355—363. — [4]) Daselbst, S. 363—364. — [5]) Daselbst, S. 368—374. — [6]) Daselbst, S. 374—397. — [7]) Ann. Chem. 298, 181.

Digitized by Google

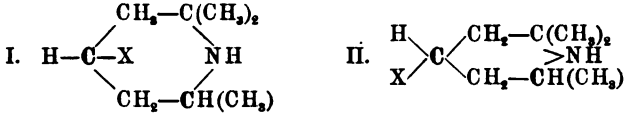
C. Harries. Ueber stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe [1]). Das *Vinyldiacetonamin* (I.) hat ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, bei der Reduction der Carbonylgruppe entsteht ein zweites, wonach sich stereoisomere Alkamine (II. a, b) erwarten lassen:



Da die diesen Hydroxylverbindungen entsprechenden Aminopiperidine in ihrem Verhalten zu Schwefelkohlenstoff ganz verschieden sind, nur das eine Isomere ist zum *inneren* Ringschluſs



befähigt, so nimmt Harries an, daſs die Lage der Hydroxyl- bezw. Aminoreste nicht in der geläufigen cis- und trans-Stellung in Bezug auf die Ringebene differire, sondern, daſs im Sinne der Schemata (X = OH oder NH_2):



die Isomerie zu deuten sei, wobei I. dem stabilen Vinyldiacetonalkamin (X = OH) vom Schmelzp. 137 bis 138° und dem stabilen zur Bildung des inneren Thioharnstoffs befähigten Aminotrimethylpiperidin (X = NH_2), II. dagegen dem labilen Vinyldiacetonalkamin (Schmelzp. 160 bis 161°) bezw. dem stabilen nicht zur inneren Ringschlieſsung geeigneten Piperidinderivat entspricht. Eine andere Möglichkeit [2]), das Ausbleiben der Ringbildung zu erklären, ergiebt sich noch aus der üblichen Cis- und Trans-Configuration, indem die erstere, wie Modelle zeigen, zwischen die Reactionssphäre der beiden Stickstoffatome *zwei* Methyle einschiebt (Collision!), letztere ein Methyl und ein Wasserstoffatom.

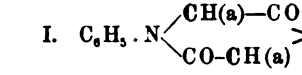
[1]) Ann. Chem. 294, 336—375. — [2]) Daselbst, S. 347.

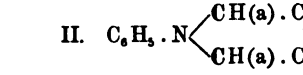
Digitized by Google

C. A. Bischoff[1]) wies nach, dafs, die Tendenz Disubstitute des Schemas

$$C_2H_5O.CO.C(a, b).N.C(a, b).CO.OC_2H_5$$

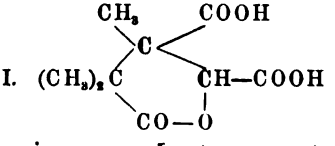
zu bilden, schon bei a, b = H *relativ* gering ist. Dadurch wird bestätigt, dafs sie bei a = CH_3 ganz ausbleibt und mithin die früher von O. Nastvogel[2]) erhaltenen Diacipiperazine, deren Zahl gröfser war, als die zwei asymmetrischen Ringkohlenstoffe:

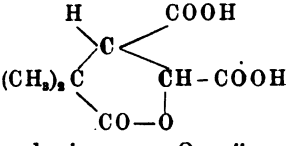




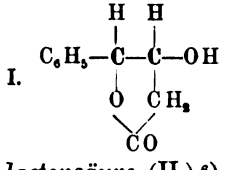
erwarten lassen, nicht durch Structurisomerie im Sinne des Schemas II. erklärt werden können. Es bleibt mithin nur anzunehmen, dafs an der Isomerie der asymmetrische Stickstoff oder der besondere Bau des Piperazinringes[3]) schuld ist.

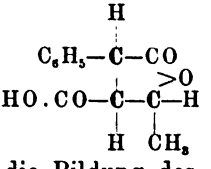
A. Baeyer und V. Villiger. Ueber Cis- und Trans-Isomerie bei Lactonen[4]). — Es wird darauf hingewiesen, dafs die Bredt'sche Formel der der *Camphoronsäure* entsprechenden Lactonsäure (I.) Cis-Trans-Isomerie erwarten läfst und das Auftreten einer solchen bei der von der Dimethyltricarballylsäure sich ableitenden Lactonsäure (II.) nachgewiesen:

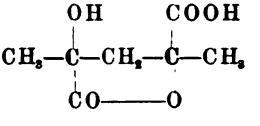




Den isomeren Lactonen entsprechen auch isomere Oxysäuren. Ich habe schon in meinem Handbuch der Stereochemie darauf aufmerksam gemacht, dafs die beobachteten Isomerien des *Phenyloxybutyrolactons*[5]) (I.), der *Phenylhomoparacon-* und *Phenylvalero-*







lactonsäure (II.)[6]) und die Bildung des *Dioxydimethylglutarsäurelactons* (III.)[7]) auf Cis-Trans-Beziehungen hinauslaufen können.

Typus: >C=C<

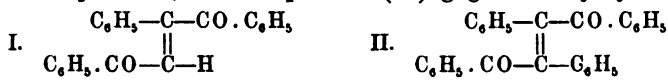
W. H. Perkin. Magnetische Drehung ungesättigter Ver-

[1]) Ber. **30**, 2309. — [2]) Daselbst, S. 2009—2025. — [3]) Vgl. C. A. Bischoff, Ber. **22**, 1809. — [4]) Ber. **30**, 1958—1962. — [5]) Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 469. — [6]) Daselbst, S. 491. — [7]) Daselbst, S. 496.

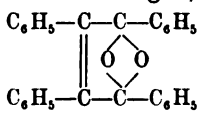
Digitized by Google

bindungen und der Einfluſs der räumlichen Isomerie[1]). — Aus den Zahlen ergiebt sich, daſs die bei den *Methylestern* der *α*- und *β-Orthomethoxyphenylacrylsäure* gefundene Verschiedenheit 0,468, von der fumaroiden Configuration der einen Form herrührend, auch auftritt bei *Zimmtsäureäthylester* und *Zimmtaldehyd*, welche mithin gleichfalls fumaroid sind, während der *Zimmtalkohol* maleïnoid ist. — Obige Gröſse ergiebt auch die richtigen Beziehungen zwischen *Anethol* und *Isoeugenol*, wenn man ersterem die fumaroide Form zuschreibt.

Nach F. R. Japp und A. Tingle[2]) verhalten sich die fumaroiden Körper: *Isodibenzoylcinnamen*, Schmelzp. 198° (I.) und *Isodibenzoylstilben*, Schmelzp. 232° (II.) gegen Phenylhydrazin als

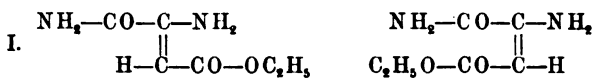


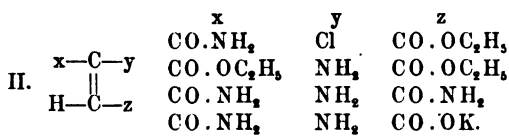
ungesättigte Diketone, während die maleïnoiden Formen ein anomales Verhalten zeigen, was durch die Structur



ausgedrückt werden soll.

R. Thomas-Mamert[3]) fand, daſs von den folgenden Typen nur der erste in den Formen cis und trans existirt, die anderen nur in der Trans-Form:



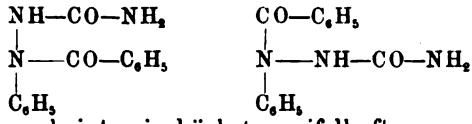


Typus:

G. Young und H. Annable stellten *Benzoylphenylsemicarbazid* aus Benzoylchlorid und Phenylsemicarbazid dar[4]). Ob die Differenz in den Schmelzp. 210 bis 211° (Widman), 202 bis 203° (Michaelis und Schmidt) das Recht giebt, mit den Verfassern an Stereoisomerie im Sinne der Formeln

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 641. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 1138—1148. — [3]) Ann. chim. phys. 12, 66. — [4]) Chem. Soc. J. 71, 204; vgl. O. Widman, Ber. 26, 948; A. Michaelis und F. Schmidt, daselbst S. 1713.

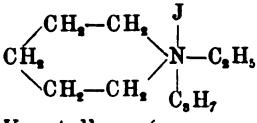
Digitized by Google



zu glauben, erscheint mir höchst zweifelhaft.

Typus: >N<

C. de Brereton Evans. Studies on the Chemistry of Nitrogen [1]). — *Aethylpropylpiperidoniumjodid.* Dasselbe wurde



aus Aethylpiperidin und Propyljodid und aus Propylpiperidin und Aethyljodid dargestellt. In beiden Fällen resultirten identische Gemenge von hemiëdrischen Krystallen (gemessen) des monosymmetrischen Systems. Sie schmelzen bei 276° unter beginnender Zersetzung, sowohl einzeln, als in Mischung der Rechts- und Linksformen. Beim Umkrystallisiren (aus ?) gab jede Art ein Gemenge beider. Eine 8proc. ätherische Lösung zeigte weder bei der einen noch bei der anderen Form optische Activität.

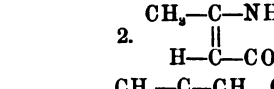
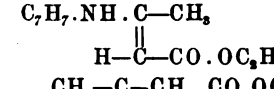
J. Traube. Ueber die Atomrefraction des Stickstoffs [2]). — Da dem *Ammoniumstickstoff* eine wesentlich höhere Refraction zukommt, als dem Ammoniakstickstoff, so wirft der Verfasser die Frage auf, ob in den Nitroso-, Azo- und *Oxim*körpern nicht auch allgemein *fünf*werthiger Stickstoff anzunehmen sei. Der *Sauerstoff* in letzteren sei wahrscheinlich *nicht* als *Hydroxyl*sauerstoff vorhanden und es bedarf also doch wohl die Hantzsch-Werner'sche Theorie der Oxime einer erneuten Prüfung.

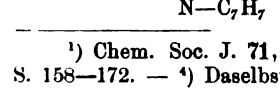
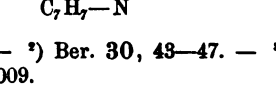
J. W. Brühl. Spectrometrische Bestimmungen [3]) enthalten unter Anderem Angaben über *Hydroxylamin-* und *Hydrazin*derivate.

Typus: >C=N—

A. Hantzsch und E. v. Hornbostel. Zur Isomerie der Anile und Hydrazone [4]). — Ohne dafs eine Entscheidung zu erzielen war, wurden die Isomeriemöglichkeiten:

1. $CH_3.C(NH.C_7H_7):CH.COOC_2H_5$ und $CH_3.C(:N.C_7H_7).CH_2.COOC_2H_5$

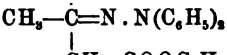
2.  und 

3.  und 

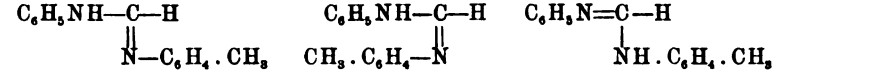
[1]) Chem. Soc. J. 71, 522—526. — [2]) Ber. 30, 43—47. — [3]) Daselbst, S. 158—172. — [4]) Daselbst, S. 3003—3009.

Digitized by Google

ausführlich discutirt. Aus *Benzylamin* und *Benzoylessigester* wurde nur eine Modification erhalten, ebenso aus *Acetophenon*, aus *Anisylphenylketonchlorid* (?), aus *Benzoylessigester* und *Diphenylhydrazin*, dagegen lieferte *Acetessigester* mit *Diphenylhydrazin* zwei Modificationen:



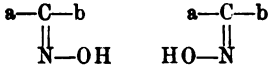
R. Walther. Ueber isomere Amidine[1]). — Der Autor erörtert die Möglichkeit, dafs von den erhaltenen vier *Methenylphenyl-p-tolylamidinen* zwei im Verhältnifs der Structur, die anderen in dem der physikalischen oder Stereoisomerie stehen:



und äufsert sich über die Isomerie der Hydrazone, die nur bei den *Nitro*derivaten eintritt, so dafs vielleicht der Nitrogruppe gegenüber den basischen Phenylhydrazinresten eine „sterische Richtwirkung" zugeschrieben werden mufs.

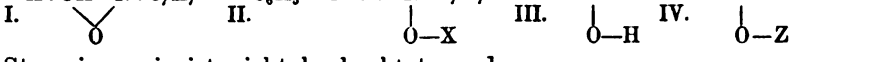
L. Simon[2]) discutirte die Oximconfiguration von Hantzsch und Werner, sowie die von Auwers und V. Meyer und die Frage, ob stereoisomere *Anile* existiren.

V. Meyer und W. Scharvin[3]) fanden, dafs das *Hexahydrobenzophenon zwei* Oxime liefert. Damit fällt die Annahme von Claus: das Auftreten der Oximisomerie bei den unsymmetrischen Ketonen, in denen a und b aromatischer Natur sind, beruhe auf Aenderungen im Benzolkern. Es bleibt danach noch die Frage offen, warum bei offenen aliphatischen Ketten die Isomerie



fehlt und warum Hexahydrophenyl sich dem Phenyl und nicht den aliphatischen Radicalen anschliefst. Heptylphenylketon liefert nur *ein* Oxim.

E. Beckmann und B. Götze. Einige *N-Benzylaldoxime* der Fettreihe[4]). — Dieselben gehören den folgenden Typen an:



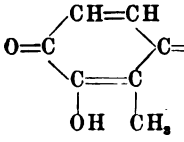
Stereoisomerie ist nicht beobachtet worden.

---

[1]) J. pr. Chem. 55, 41—48, 552. — [2]) Ann. chim. phys. 9, 433—536. — [3]) Ber. 30, 1940. — [4]) J. pr. Chem. 56, 74—93.

Digitized by Google

F. Henrich[1]) erörtert die Isomerie der beiden Modificationen des *Mononitrosorcins*, berücksichtigt die Stereoisomeriemöglichkeit, verwirft dieselbe aber, da er keine isomeren *Derivate* erhalten konnte, was also für Tautomerie spricht.



Für die Stereoisomerie der aus *Diazoniumchloriden* und *Acetessigester* entstehenden Körper im Sinne der Formeln:

$$CH_3—CO—C(=N—NH.C_6H_4Cl)—COOC_2H_5 \qquad ClC_6H_4.NH—N=C(—CO—CH_3)—COOC_2H_5$$

sprechen nach C. Kjellin[2]) folgende Gründe: 1. dafs niemals isomere Körper bei den symmetrisch gebauten Molekeln (z. B. Malonitril oder Malonsäure) aufgefunden wurden; 2. dafs Diazoniumsalz nicht mit alkylirtem Acetessigester oder Cyanessigester reagirt; 3. dafs beide Isomere genau dieselbe Farbe besitzen, was vielleicht nicht der Fall wäre, wenn das eine ein Hydrazon (I.), das andere eine Diazoverbindung (II.) wäre:

I. $CH_3—CO—C(=N—NH.C_6H_4Cl)—COOC_2H_5$ II. $CH_3—CO—CH(—N=N.C_6H_4Cl)—COOC_2H_5$

Die Isomerie trat auf bei o-Cl.C_6H_4 und bei symm-$Br_3C_6H_2$, *nicht* bei o-Brom und o-Nitro, bei p-Chlor, p-Nitro und auch nicht bei o-Cl.$C_6H_4.N_2.CH(NO_2)CH_3$. Andeutung von Isomerie scheint bei m-Cl.$C_6H_4.N_2.CH(COCH_3).COOC_2H_5$ vorhanden.

Typus: –N=N–

A. Hantzsch[3]) befürwortet die Stereoisomerie für *Nitramid* (I.) und *untersalpetrige* Säure (II.), während J. Thiele[4]) für das Nitramid die Formel III. resp. die tautomere IV. aufrecht erhält:

I. $HO—N=N—OH$ II. $HO—N=N—HO$ III. $NO_2—NH_2$ IV. $HO—N=O—N—H$

Auf die Discussion der Gründe, unter denen die elektrolytische Leitfähigkeit[5]) eine grofse Rolle spielt, kann hier nur hingewiesen werden.

A. Hantzsch und M. Schmiedel. Weiteres über *Diazo*sulfonate und über freie Diazosulfonsäure[6]). — Es wurde der Einfluſs der Natur und der Stellung der in den Benzolkern eingeführten Substituenten, sowie des Naphtalinrestes, auf die Eigen-

[1]) Monatsh. Chem. 18, 144. — [2]) Ber. 30, 1969. — [3]) Ann. Chem. 296, 85—94, 111—119. — [4]) Daselbst, S. 100—110. — [5]) E. Baur, daselbst, S. 95—99. — [6]) Ber. 30, 71—86.

Digitized by Google

schaften und die Beständigkeit, namentlich der Syn-Reihe, eingehend studirt, sowie der Isomerisationsvorgang von Syn- und Anti-Diazosulfonaten genauer verfolgt. *Alkohol*radicale haben keinen besonders prägnanten Einfluſs, machen Syn aber anscheinend noch labiler. Die Metastellung scheint den ungünstigsten Einfluſs auszuüben. *Halogene* wirken prägnanter, namentlich durch ihre *Stellung*: ortho am stabilsten, para weniger, meta am unbeständigsten (explodirend). Der günstige Einfluſs der Halogene wird durch ungünstigen der Alkyle paralysirt. Sulfo- und Nitrogruppeneinfluſs nicht besonders charakteristisch [1]). — Nachdem für die labilen und stabilen Salze das Vorhandensein des structuridentischen, azoähnlich gebauten Ions $R.N:N.SO_3$ nachgewiesen wurde, erscheinen die Unterschiede in den beiden Salzreihen als von ähnlicher Art wie bei den labilen Cis- und den stabilen Trans-Kohlenstoffverbindungen: hier wie dort *bestehen* einige Repräsentanten nur in der Trans-Form [2]).

$$\begin{matrix} R—N \\ \| \\ N—SO_2H \end{matrix}$$

Die freien Diazosulfonsäuren kuppeln im reinen Zustande nicht und entsprechen daher der gezeichneten Anti-Form. A. Hantzsch u. M. Schmiedel [3]).

A. Hantzsch und M. Singer [4]) stellten Diazosulfone dar und zwar aus Benzolsulfinsäure und Diazoniumsalzen, sowie aus Diazoäthern und Diazocyaniden. Im letzteren Falle

$$R.N:N.CN + H.SO_2.C_6H_5 = HCN + R.N:N.SO_2.C_6H_5$$

entsteht derselbe Körper, gleichgültig ob man das Syn- oder Anti-Cyanid verwendet. Ersteres reagirt augenblicklich, letzteres langsam. Die Producte wurden als *Anti*-Form wegen der Analogie mit den Anti-Diazosulfonaten angesehen. Die Syn-Formen scheinen nicht existenzfähig zu sein.

$$\begin{matrix} R—N \\ \| \\ N—SO_2—C_6H_5 \end{matrix}$$

Versuche, Stereoisomere des Typus $C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5$ zu erhalten, waren resultatlos. A. Hantzsch und M. Singer [5]).

A. Hantzsch. Zur Kenntnifs normaler Diazoverbindungen [6]). — Im Gegensatz zu Bamberger's Angaben lassen sich normale Diazotate unter gleichen Bedingungen in ganz erheblichem Maſse, anscheinend sogar leichter als Isodiazotate, zu Hydrazinen reduciren, sowohl durch Natriumamalgam als durch Zinkstaub.

A. Hantzsch. Ueber das Verhalten isomerer Diazotate gegen Benzoylchlorid [7]). — Im Gegensatz zu Bamberger wurde

---

[1]) A. Hantzsch u. H. Borghaus, Ber. 30, 89. — [2]) Daselbst, S. 88. — [3]) Daselbst, S. 75. — [4]) Daselbst, S. 312. — [5]) Daselbst, S. 319. — [6]) Daselbst, S. 339—347. — [7]) Daselbst, S. 621—626.

Digitized by Google

gefunden, dafs sowohl normale (Syn)- als Iso(Anti)-Diazotate mit Benzoylchlorid unter günstigen Bedingungen und zwar genau oder annähernd dieselben Mengen von Nitrosoaniliden liefern:

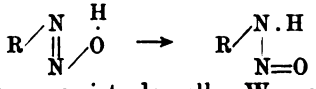
$$R.N_2OK + Cl.CO.C_6H_5 = KCl + R.N(NO).CO.C_6H_5.$$

Damit glaubt Hantzsch eine weitere experimentelle Stütze für die Stereoisomerie der Diazotate erbracht zu haben. Ueber die Zwischenphasen dieses Processes vergl. Blomstrand[1]), sowie Hantzsch's Bemerkungen[2]).

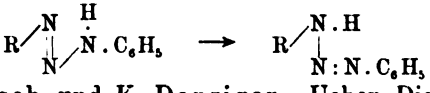
A. Hantzsch und F. M. Perkin[3]) discutiren die Möglichkeit, dafs die beiden von ihnen beobachteten Formen des *Bromdiazoamidobenzols* im Verhältnifs der Stereoisomerie stehen, kommen aber zu dem Schlufs, dafs dies nicht der Fall ist, sondern die Isomerie durch die Formeln

$$C_6H_5.N:N.NH.C_6H_4.Br \text{ und } C_6H_5.NH.N:N.C_6H_4.Br$$

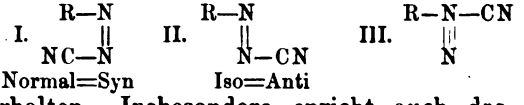
wiederzugeben ist. Diese Tautomerie entspricht *sterisch* gemäfs der Auffassung als Antidiazoverbindungen völlig der Tautomerie der Antidiazohydrate. Wie Antidiazotate als primäre Nitrosamine



zu reagiren vermögen, so ist derselbe Wasserstoff in dem Antidiazoanilid analog verschiebbar:



A. Hantzsch und K. Danziger. Ueber Diazocyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze[4]). — Auf Grund der an mehreren Diazocyaniden gemachten Beobachtungen wird die Stereoisomerie im Sinne der Formeln I. und II.:



aufrecht erhalten. Insbesondere spricht auch das gleichartige Verhalten zu Benzolsulfinsäure, ferner der von J. Traube erbrachte Nachweis gleich grofser molekularer Lösungsvolumina für Stereoisomerie. Dafs die beiden Dibrombenzoldiazocyanide nach J. W. Brühl[5]) verschiedene Molekularrefraction besitzen, ist im Hinblick darauf, dafs dies auch bei Zimmt- und Isozimmtsäure der Fall ist, belanglos. Gegen die Annahme der Structurisomerie III — Diazoniumcyanid — spricht das Verhalten der echten Derivate

[1]) J. pr. Chem. **54**, 329. — [2]) Ber. **30**, 626. — [3]) Daselbst, S. 1400. — [4]) Daselbst, S. 2529—2548. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 392.

Digitized by Google

des letzteren, das in der Cyansilberdoppelsalzform, wie erwartet, dem Cyanammonium, Cyankalium ähnlich, salzartig reagirt und sich wie diese durch Zersetzbarkeit auszeichnet. Die Gründe, warum das Diazoniumcyanid selbst nicht isolirbar ist, werden ausführlich besprochen. Die Unterschiede in den beiden Syn- und Anti-Reihen (gröfsere Labilität und Isomerisationstendenz, leichterer Zerfall, leichtere Kuppelungsfähigkeit bei Syn) sind nicht principieller, sondern nur gradueller Natur. Die Configuration wird folgendermafsen beeinflufst: Alle negativen Gruppen machen die Syn-Form existenzfähig. Reihe der Stabilität und Isomerisationstendenz:

Syn. p-Nitro: unbeständig, sehr leicht isomerisirbar
p-Chlor: beständiger, leicht isomerisirbar
p-Brom: beständig, ziemlich leicht isomerisirbar
o-Brom: sehr beständig, schwer isomerisirbar
m-Brom: unbeständig, nicht isomerisirbar
Jod: ähnlich Brom
2,6-Dibrom: sehr unbeständig, nicht direct isomerisirbar
2,5 / 3,4 / 3,5 Dibrom: beständiger, langsam spontan isomerisirbar
2,4-Dibrom: sehr beständig, nicht spontan isomerisirbar
2,4,6-Tribrom: sehr beständig, schwer isomerisirbar
2,4,6-Trichlor: sehr unbeständig, schwer isomerisirbar
2,4,5-Trichlor: beständig, leicht isomerisirbar.

Auch bei den *halogenisirten* Anti-Diazocyaniden üben die Halogene eine Erschwerung mancher Reactionen aus, namentlich die von Additionsvorgängen. — Eine Specialreaction der *Diortho*-Syn-Cyanide zeigt sich gegen Alkohol und Alkali. Der Einfluſs der Alkoholradicale erscheint dem der Halogene geradezu entgegengesetzt. Die am Benzolrest sitzenden Alkyle wirken stets ungünstig.

E. Bamberger. Zur Kenntniſs der Diazosäuren (Alphylnitramine)[1]). — Es wird eine Reihe von Reactionen mit Zugrundelegung der Formel $C_6H_5.NH.NO_2$ beschrieben.

C. W. Blomstrand[2]). Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von Hantzsch[3]).

C. W. Blomstrand. Schluſsworte in der Diazoisomeriefrage mit Bemerkungen über Experimentelles von E. Bamberger[4]). — Läſst sich im Auszug nicht wiedergeben. Das Resumé lautet: „Die Ammoniumformel der labilen Diazotate ist nicht widerlegt, der Vorzug der Stereodiazoformeln nicht bewiesen worden.“

[1]) Ber. 30, 1248—1263. — [2]) Daselbst, S. 1265. — [3]) Daselbst, S. 339, 627. — [4]) J. pr. Chem. 55, 481—501.

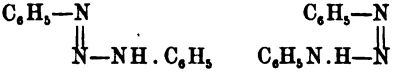
Digitized by Google

A. Claus. Zur Theorie der Diazosulfit-Derivate [1]).

H. Goldschmidt und A. Merz schliefsen aus ihren „dynamischen Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe“ [2]) unter Anderem, dafs bei der Bildung von Oxyazokörpern aus Phenolen und Diazokörpern in alkalischer Lösung die wirksamen Bestandtheile, die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Antheile des Phenols und der *Syn*-Diazoverbindung sind.

J. W. Brühl. Ueber acylirte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage [3]).

R. Walther [4]) kündigt ein isomeres Diazoamidobenzol an, Prismen, Schmelzp. 79 bis 80° (?), nach dem Schmelzen erstarrt: Schmelzp. 90 bis 91°, der bis auf 98° getrieben werden kann. Die *Stereoisomerie*:

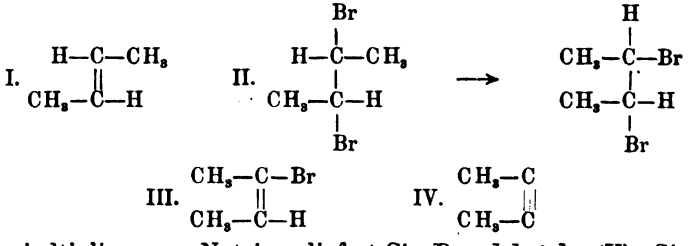


wird zwar für möglich erachtet, aber nicht weiter discutirt.

Specielle Fälle.

1. Bestandtheile: C, H.

C_4H_8, *Pseudobutylen*. Hydrojodangelicasaures Natrium lieferte die Trans-Form (centrisch-symmetrisch) (I.), Siedep. 2,5°. Brom erzeugt Dibromür (II.), Siedep. 161°, welches in Bromwasserstoff-crotonylen, Siedep. 85° (III.) und mit alkoholischem Kali leicht in Crotonylen (IV.) übergeht:

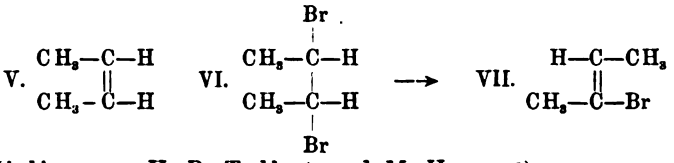


Hydrojodtiglinsaures Natrium liefert Cis-*Pseudobutylen* (V)., Siedep. + 1 bis 1,5°, das leicht Brom zu VI. addirt, Siedep. 185°. Alkoholisches Kali erzeugt Monobrompseudobutylen (VII.), Siedep. 93,5°, und aus dem reinen, frisch bereiteten Präparate nur langsam und schwierig Crotonylen (IV.):

---

[1]) J. pr. Chem. **56**, 67—70. — [2]) Ber. **30**, 670—687. — [3]) Daselbst, S. 816—821. — [4]) J. pr. Chem. **55**, 548—552.

Digitized by Google

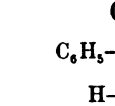


J. Wislicenus, H. P. Talbot und M. Henze[1]).

$C_{14}H_{12}$, *Stilben.* Die centrisch-symmetrische = Trans-Modification, als Oel, scheint aus dem racemischen Iso(= β)Stilbendibromid (Schmelzp. 110 bis 111°) bei der Einwirkung von Thiophenolnatrium zu entstehen. Mit Brom liefert das neue Stilben das bei 237° schmelzende α-Stilbendibromid. R. Otto und F. Stoffel[2]).

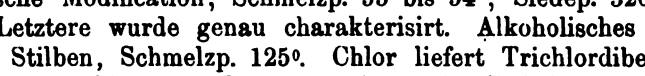
2. Bestandtheile: C, H, Cl.

$C_7H_{13}Cl$, *Methyl-1-chlor-5-cyclohexan*, cis: Siedep. 56 bis 57° bei 10 mm; d = 0,9706 bei 15/4°; trans (?): Oel, siedet im Vacuum unter geringer Zersetzung. E. Knövenagel[3]).

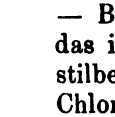


$C_{10}H_{19}Cl$, *Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyclohexan*, cis: Siedep. 94 bis 96° bei 12 mm; d = 0,9720 bei 14/4°; trans: Siedep. 99 bis 100° bei 22 mm. E. Knövenagel[4]).

$C_{12}H_{11}Cl$, *Chlorstilben.* Es existirt eine ölige und eine krystallinische Modification, Schmelzp. 53 bis 54°, Siedep. 320 bis 324°. Letztere wurde genau charakterisirt. Alkoholisches Kali erzeugt Stilben, Schmelzp. 125°. Chlor liefert Trichlordibenzyl, Schmelzp. 102 bis 103°. Letzteres giebt mit alkoholischem Kali Cis- (Schmelzp. 143°) und Trans- (Schmelzp. 63°) Tolandichlorid. — Brom liefert mit Chlorstilben ein Dibromid, Schmelzp. 127°, das in Chlorbromstilben, Schmelzp. 173 bis 174°, und in Dibromstilben, Schmelzp. 62°, übergeführt wurde. Salpetrige Säure erzeugt Chlordinitrodibenzyl (I.), Schmelzp. 124°, und den Nitrokörper (II.), Schmelzp. 104 bis 105°:



$C_{13}H_{13}Cl$, *Methylchlorstilben.* Ob die aus Methyldesoxybenzoin und PCl_5 entstehenden öligen und krystallinischen Chlormethylstilben stereoisomer im Sinne der Formeln

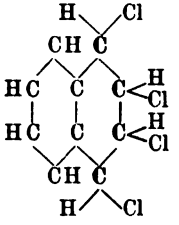


sind, ist noch unentschieden. α) Oel; β) Schmelzp. 124°, Siedep. 311°, glänzende Tafeln. Addition von Chlor, Brom.

[1]) Nach Ref. Chem. Centr. 68, II, 261. — [2]) Ber. 30, 1799. — [3]) Ann. Chem. 289, 143; 297, 153. — [4]) Daselbst 289, 148; 297, 171.

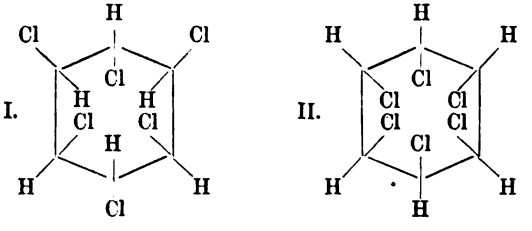
Digitized by Google

$C_{14}H_{15}Cl$, *Aethylchlorstilben.* Analog der Methylverbindung ölig und krystallinisch, Schmelzp. 60°, Siedep. 328°. Addition von Chlor und Brom. J. J. Sudborough[1]).



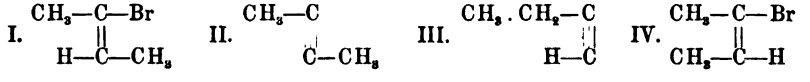
$C_{10}H_8Cl_4$, *Naphtalintetrachloride.* Betrachtungen über die Stereoisomeriemöglichkeit und vergebliche Versuche zur Isolirung der Isomeren. W. R. Orndorff und C. B. Moyer[2]).

$C_6H_6Cl_6$, *Benzolhexachloride.* Unter Anwendung der Collie'schen Benzolconfiguration (s. o.) giebt F. M. Matthews[3]) für α- (leicht HCl abspaltend) das Schema I., für die beständigere β-Form das Schema II.:



3. Bestandtheile: C, H, Br.

C_4H_7Br, *Brompseudobutylene.* P. Schmidt erhielt aus Pseudobutylendibromür, $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$, Siedep. 158°, mit Aetzkali das Monobrompseudobutylen (I.), dessen Siedep. (92 bis 93°) bei wiederholter Destillation und beim Aufbewahren (namentlich im Licht) auf 85 bis 92° sinkt. Alkoholisches Kali erzeugt bei 130 bis 150° Crotonylen (II.) und Aethylacetylen (III.):

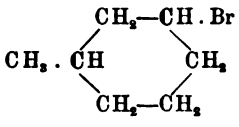


Crotonylen (II.) addirt Bromwasserstoff zu IV., Siedep. 83,5 bis 84,5°. Die Zersetzbarkeit von IV. durch alkoholisches Kali ist viel gröfser als die von I. Bei längerem Stehen verschwindet dieser Unterschied. Spuren von Bromwasserstoff lagern im Licht beide Formen um, so dafs ein Gleichgewichtszustand entsteht, bei welchem IV. wesentlich überwiegt. Wird der bei der Rectification der Mono-

[1]) Chem. Soc. J. 71, 218—228. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 263. — [3]) Chemikerzeit. 21, 1067.

Digitized by Google

bromüre stets auftretende Bromwasserstoff durch geringe Alkalimengen neutralisirt, dann findet auch die Umwandlung im Lichte nicht statt[1]).

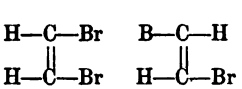


$C_7H_{13}Br$, *Methyl-1-brom-5-cyclohexan.* Nur die cis-Form (Siedep. 70 bis 71° bei 10 mm; $d = 1{,}2543$ bei 15°/4°) ist näher beschrieben. E. Knövenagel[2]). Ueber trans vergl. l. c.[3]).

$C_8H_{15}Br$, *Dimethyl-1,3-brom-5-cyclohexan.* Cis: Oel, Siedep. 67 bis 69° bei 6 mm; 185 bis 190° unter geringer Zersetzung an der Luft; $d = 1{,}2037$ bei 15°/4°. — Trans nicht genau charakterisirt. Derselbe[4]).

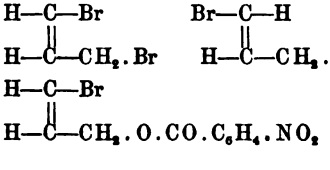
$C_{10}H_{19}Br$, *Methyl-1-isopropyl-3-brom-5-cyclohexan.* Cis: Siedep. 104 bis 106° bei 12 mm; $d = 1{,}1992$ bei 15°/4°; trans: Siedep. 138° bei 34 mm. Derselbe[5]).

$C_2H_2Br_2$, *Dibromäthylene.* Th. Gray[6]) versuchte die theoretisch möglichen beiden Isomeren zu isoliren, erhielt aber stets dasselbe Product, Siedep. 110°, beziehungsweise das Structurisomere $CH_2:CBr_2$. Die bekannte Form scheint dem Trans-Typus zu entsprechen.

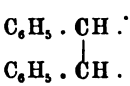


cis trans

$C_3H_4Br_2$, *β-Epidibromhydrine.* Discussion der Stereoisomerie und Versuche, die beiden Formen durch Ueberführung in den p-Nitrobenzoësäureester als existirend nachzuweisen. R. Lespieau[7]).



$C_{14}H_{12}Br_2$, *Stilbenbromide.* Beide Formen sind optisch inactiv. Die Iso-(β-)Form wird von Zink und Salzsäure in Alkohol weit langsamer als die α-Form angegriffen und liefert mit Thiophenolnatrium das isomere Stilben (s. $C_{14}H_{12}$). R. Otto und J. Stoffel[8]).



$C_{20}H_8Br_4$, *Naphtalintetrabromid.* Versuche zur Isolirung von Stereoisomeren. W. R. Orndorff und C. B. Moyer[9]).

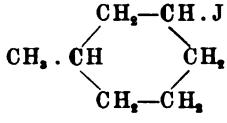
4. Bestandtheile: C, H, J.

$C_7H_{13}J$, *Methyl-1-Jod-5-cyclohexan.* Cis-Form: Siedep. 82

---

[1]) Nach Ref.: Chem. Centr. 68, II, 260. — [2]) Ann. Chem. 297, 153. — [3]) Daselbst 289, 143. — [4]) Daselbst 289, 146; 297, 163. — [5]) Daselbst 289, 149; 297, 171. — [6]) Chem. Soc. J. 71, 1023. — [7]) Ann. chim. phys. 11, 422—244. — [8]) Ber. 30, 1799. — [9]) Amer. Chem. J. 19, 263—270.

Digitized by Google



bis 83° bei 10 mm; d = 1,5516 bei 15° 4°, identisch mit der aus den Abbauproducten des Pulegons [1]) erhaltenen Trans-Form. E. Knövenagel [2]).

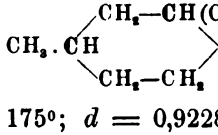
$C_8H_{15}J$, *Dimethyl-1,3-Jod-5-cyclohexan.* Cis: Siedep. 92 bis 93° bei 10 mm; d = 1,4390 bei 15°/4°. Trans: Siedep. 110 bis 115° bei 25 mm. Derselbe [3]).

$C_9H_{17}J$, *Jodid des Dihydroisophorols.* Cis (aus der Cis-Form $C_9H_{18}O$, s. d.): Siedep. 97 bis 98° bei 12 mm; d = 1,3804 bei 20°/4°. Derselbe [4]).

$C_{10}H_{19}J$, *Methyl-1-isopropyl-3-Jod-5-cyclohexan.* Cis-Form: Siedep. 133 bis 134° bei 12 mm; d = 1,4016 bei 16°/4°. Derselbe [5]).

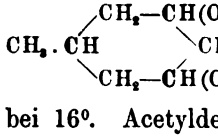
5. Bestandtheile: C, H, O.

$C_7H_{14}O$, *Methyl-1-cyclohexanol-5* = Hexahydro-m-kresol. Cis-Form: Siedep. 174 bis 175° (corr.); d = 0,91905 bei 16°,



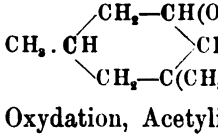
n_D für Na-Licht: 1,4579 bei 16°, leichter flüssig als trans. Aus m-Kresol bei der Reduction. Derselbe [6]). — Trans-Form (aus Methylcyclohexanon): Siedep. 174 bis 175°; d = 0,9228; n_D = 1,45895 bei 16,5°. Ueberführung in Ketone, Acetylderivate, Cyclohexene, Cyclohexan. Derselbe [7]).

$C_8H_{16}O$, *Dimethyl-1,3-cyclohexanole.* Cis-Form (aus m-Xylenol):



Siedep. 187 bis 187,5° (corr.); d = 0,9109; n_D = 1,4540 bei 21°/4°; Trans-Form (aus Dimethylcyclohexanon): Siedep. 187 bis 187,5° (corr.); d = 0,9019; n_D = 1,45739 bei 16°. Acetylderivate, Oxydation. Derselbe [8]).

$C_9H_{18}O$, *Dihydroisophorol.* Trans: Schmelzp. 34,5°; Siedep.

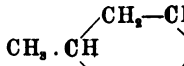


(corr.) 196°; 95° bei 15 mm; d = 0,8778 bei 40°/4°. Cis: flüssig; Siedep. (corr.) 202 bis 204°; 92° bei 12 mm; d = 0,9006 bei 40°/4°; n_D = 1,4550 bei 16°. Reduction, Oxydation, Acetylirung. Umwandlungsweg von cis zu trans. Derselbe [9]).

$C_{10}H_{20}O$, *Methylisopropylcyclohexanole* = β-Menthol. Cis (aus Carvacrol): Siedep. 226 bis 227° (corr.); d = 0,9020; n_D = 1,46454

[1]) O. Wallach, Ann. Chem. 250, 325. — [2]) Ann. Chem. 289, 143. — [3]) Daselbst, S. 146; 297, 163. — [4]) Daselbst 297, 197. — [5]) Daselbst, S. 171. [6]) Daselbst, S. 150. — [7]) Daselbst 289, 141; 297, 175. — [8]) Daselbst 289, 143; 297, 160, 182. — [9]) Daselbst 297, 197.

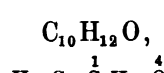
Digitized by Google



bei 13,6°; trans (aus dem Keton): Siedep. 227 bis 228°; $d = 0{,}8980$; $n_D = 1{,}45965$ bei 22°. Reactionen wie bei vorigen.

Derselbe [1]).

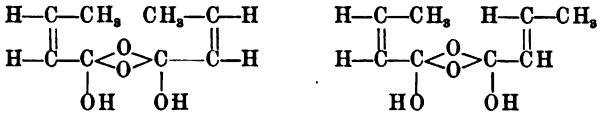
$C_{10}H_{12}O$, *Anethol.* Das flüssige Metanethol untersuchten W. R. Orndorff, G. L. Terrasse und D. A. Morton [2]) und erklären es für das gezeichnete Trans-Isomere des gewöhnlichen Anethols. Damit im Einklang steht die im Original nachzulesende Addition von Brom.



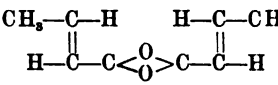
$C_{13}H_{10}O$, *Benzophenon.* Erstarrungsgeschwindigkeit. G. Tammann [3]).

$C_{32}H_{16}O$, *Isodypnopinakolin.* Schmelzp. 131°. Rhombisch hemimorph. Krystallmessung. G. Cesaro [4]).

$C_4H_6O_2$, *Isocrotonsäure.* Darstellung der reinen Säure, Schmelzp. 15,5°, Siedep. 169 bis 169,3°; $d = 1{,}0312$ bei 15°/4°; Löslichkeit, Na-, K-, Ca-, Ba-Salz. — J. Wislicenus [5]) stellt folgende Formeln auf:

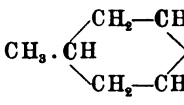


Feste Crotonsäure, Schmelzp. 72°. Oelförmige Mischsäure.



Isocrotonsäure, Schmelzp. 15,5°.

$C_9H_{16}O_2$, *Acetylester der Methyl-1-cyclohexanole-5.* Darstellung aus dem Körper $C_7H_{14}O$ (s. d). Cis: Siedep. 193 bis 194° bei 754° mm; trans: Siedep. 188 bis 189°.



E. Knövenagel [6]).

$C_{10}H_{18}O_2$, *Acetylester des Dimethyl-1,3-cyclohexanols-5.* Cis: Siedep. (corr.) 201 bis 202°; $d = 0{,}9226$; $n_D = 1{,}4370$ bei 21°/4°; trans: Siedep. 228°. Derselbe [7]).

$C_{12}H_{20}O_2$, *3-Menthylacetat.* Cis: Siedep. 235 bis 236° bei 752 mm; trans: Siedep. 228°. Derselbe [8]).

---

[1]) Ann. Chem. 289, 146; 297, 169, 182. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 845–870. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 326. — [4]) Zeitschr. Kryst. 28, 107. — [5]) Nach Ref.: Chem. Centr. 68, II, 259. — [6]) Ann. Chem. 297, 127, 152. — [7]) Daselbst 289, 148; 297, 162. — [8]) Daselbst 289, 147; 297, 170.

Digitized by Google

$C_6H_6O_2$, *Hydrochinon.* Labile Modification. W. W. J. Nicol[1]). *Resorcin.* Elektrische Untersuchung der Krystalle. W. G. Hankel u. H. Lindenberg[2]).

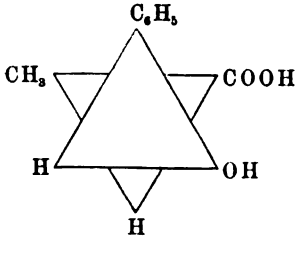
$C_{11}H_{14}O_2$, *Methylisoeugenol.* Versuche, die Isomeren zu trennen, waren ohne Erfolg. M. Kolokoloff[3]).

$(CH_3O)_2C_6H_3—C—H$ ‖ $CH_3—C—H$ $\qquad$ $(CH_3O)_2C_6H_3—C—H$ ‖ $H—C—CH_3$

$C_9H_8O_2$, *Zimmtsäure.* Nach den Beziehungen derselben zur Phenylglycerinsäure, deren racemische Form entsteht, soll die gewöhnliche Zimmtsäure maleïnoid sein. J. Plöchl u. B. Mayer[4]).

$C_{10}H_{10}O_2$, *α-Methylzimmtsäuren.* Darstellung aus Methylphenyläthylenmilchsäure. α) Monokline Prismen, Schmelzp. 81 bis 82°; β) beständig, aus α) beim Umkrystallisiren, lange biegsame Nadeln, Schmelzp. 74°. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt Allylbenzol und Metronol. Die Reactionen werden veranschaulicht unter Anwendung der dynamischen Formel für die Methylphenyläthylenmilchsäure nach Analogie von C. A. Bischoff's Configurationen in der Bernsteinsäuregruppe. G. Daïn[5]).

$C_6H_5—C—H$ ‖ $COOH—C—CH_3$ (α) $\qquad$ $C_6H_5—C—H$ ‖ $CH_3—C—COOH$ (β)



$C_{14}H_{14}O_2$, *Isohydrobenzoin.* Trennung in die activen Componenten durch Auslesen der hemiëdrischen Krystalle (aus Aether). $\alpha_D = -7°\,18'$. Die d-Form dreht etwas schwächer. E. Erlenmeyer jun.[6]).

$C_6H_5.CH.OH$ | $C_6H_5.CH.OH$

$C_{20}H_{24}O_2$. Isomerie des bimeren *Isoanethols* und des festen *Metanethols.* W. R. Orndorff, G. L. Terrasse u. D. A. Morton[7]). Die mögliche Cis-trans-Isomerie ist nicht berücksichtigt.

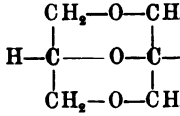
$C_{15}H_{12}O_2$, *Phenylzimmtsäuren.* a) Schmelzp. 170 bis 172°; b) = Allo, Schmelzp. 136 bis 137°. Aus Benzaldehyd, Natrium-α-toluylat und Essigsäureanhydrid. Ba-, Anilinsalz von b), Methylester. M. Bakunin[8]).

$C_6H_5—C—H$ ‖ $C_6H_5—C—COOH$

---

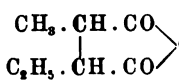
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397. — [2]) Zeitschr. Kryst. 27, 515. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 32. — [4]) Ber. 30, 1613. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 607—614. — [6]) Ber. 30, 1531. — [7]) Amer. Chem. J. 19, 869. — [8]) Gazz. chim. ital. 27, II, 48—55.

Digitized by Google



$C_6H_{10}O_3$, *Glycerinäther*, Schmelzp. 124 bis 125°; Siedep. 209°. Ist *dimorph*: mono- und triklin. C. Stöhr[1]).

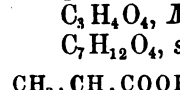
$C_7H_{10}O_3$, *sym. Methyläthylbernsteinsäureanhydride.* Zwei, den Säuren $C_7H_{12}O_4$ (s. d.) entsprechende ölige Modificationen vom Siedep. 245°. Aus den Säuren mit Acetylchlorid. K. Auwers[2]).



$C_4H_2O_3$, *Maleïnsäureanhydrid.* Einwirkung von Harnstoff und primären Aminen. F. L. Dunlap u. J. K. Phelps[3]).

$C_3H_4O_4$, *Malonsäure.* Labile Modification. W. W. J. Nicol[4]).

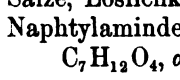
$C_7H_{12}O_4$, *sym. Methyläthylbernsteinsäuren*, fumaroid: Schmelzp. 180°, lange flache Nadeln; maleïnoid: Schmelzp. 101 bis 102°, haarfeine, sternförmig angeordnete glänzende Nädelchen. Darstellung, Trennung, Salze, Löslichkeit, Umlagerungen, Anhydrirung; Anilin-, Toluidin-, Naphtylaminderivate. K. Auwers[5]).



$C_7H_{12}O_4$, *α,α-Dimethylglutarsäuren.* Leitfähigkeitsbestimmung.

$$HO.CO.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).COOH$$

a) Schmelzp. 140 bis 141°; $K = 0{,}0058$; b) Schmelzp. 127 bis 128°; $K = 0{,}00520$. B. Ssyszkowski[6]).



$C_{24}H_{46}O_4$, *Bidecylbernsteinsäuren.* h-Form: weifse Nadeln, Schmelzp. 134°; n-Form: feine Prismen, Schmelzp. 74°. Darstellung, Trennung, Löslichkeit. K. Auwers[7]).

$C_4H_4O_4$, *Fumar-, Maleïnsäure.* Unterschiede in *physiologischer* Beziehung. — Schimmelpilze, Bacterien können Fumarsäure leicht als Kohlenstoffquelle zum Protoplasma-Aufbau verwenden. Fumarsäure ist ein hervorragendes Nährmittel, Maleïnsäure nicht. Maleïnsäure ist für höhere Thiere giftiger als Fumarsäure. Sehr verdünnte Lösungen der Na-Salze beider Säuren übten keinen schädlichen Einfluſs aus, wohl aber concentrirte Lösungen der Maleïnate auf Blätter, junge Pflanzen, Zweige, Samen, Algen und Wasserthiere (Infusorien, Rotatorien, Copepoden). J. Ishizuka[8]).

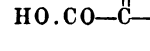
Fumar-, Maleïnsäure. Die Giftwirkung charakterisirt sich nach L. Kahlenberg und R. H. True[9]) folgendermaſsen: Fumar-

---

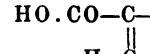
[1]) J. pr. Chem. **55**, 81. — [2]) Ann. Chem. **298**, 162. — [3]) Amer. Chem. J. **19**, 492. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 397. — [5]) Ann. Chem. **298**, 154—166. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 180. — [7]) Ann. Chem. **298**, 179—181. — [8]) Imperial University, College of agriculture, Bullet. **2**, 484—486; Ref.: Chem. Centr. **68**, I, 934. — [9]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 473 (Ref.).

Digitized by Google

säure 6400 Liter per Molekel „todt"; 12800 Liter „lebend"; Maleïnsäure 3200 Liter „todt"; 6400 Liter „lebend". Die Versuche beziehen sich auf Keimlinge von Lupinus albus L.

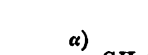


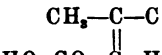
$C_6H_8O_4$, *Dimethylfumarsäure.* Ausführlicheres über Bildung und Eigenschaften. A. H. E. Kettner [1]).



$C_6H_8O_4$, *Fumaräthylestersäure.* Aus Fumarsäure und $^1/_2$ proc. Alkoholsalzsäure; Schmelzp. 66°, Siedep. 147° bei 16 mm.

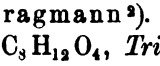
$C_6H_8O_4$, *Mesaconmethylestersäuren.* α) Schmelzp. 36°; Siedep. 145° bei 15 mm; β) Schmelzp. 61 bis 62°:



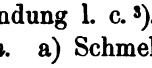


$C_7H_{10}O_4$, *Mesaconäthylestersäuren.* α) Schmelzp. 42°, Siedep. 150° bei 15 mm; β) Schmelzp. 67 bis 68°. R. Anschütz und J. Dragmann [2]). Constitutionsbegründung l. c. [3]).

$C_8H_{12}O_4$, *Trimethylglutaconsäuren.* a) Schmelzp. 148°. Dar-



a) trans.

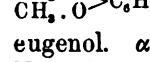


b) cis = iso.

stellung, Salze, Bromaddition; Reductionsversuche. Ueberführung in das Anhydrid von b), Schmelzp. 107°. Die Iso-Säure schmilzt gegen 133°. Salze. W. H. Perkin und J. F. Thorpe [4]).

$C_8H_{12}O_4$, *Hexahydrophtalsäure.* Die fumaroide Form, Schmelzp. 215 bis 221°, entsteht aus Sedanonsäureoxim und Jodwasserstoff. G. Ciamician u. P. Silber [5]).

$C_{11}H_{16}O_4$, *Methyleugenolglycole.* Die beiden inactiven Stereoisomeren entstehen bei der Oxydation von Methylisoeugenol. α) Rhombische Tafeln, Schmelzp. 132°. β) Rhombische Krystalle (Combinationsbeschreibung), Schmelzp. 88 bis $88^1/_4$°. Bei der Acetylirung entsteht aus beiden ein Ester, der nach der Verseifung die α-Form liefert. M. Kolokoloff [6]).



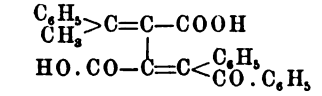
$C_{16}H_{12}O_4$, *Diphenylmaleïnsäure*, durch Oxydation von Diphenylcyclopentenon. F. J. Japp u. G. D. Lander [7]).

---

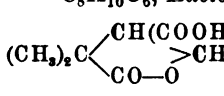
[1]) Dissertation, Strafsburg J. Göller, 1897. — [2]) Ber. **30**, 2651. — [3]) Daselbst, S. 2653. — [4]) Chem. Soc. J. **71**, 1178—1187. — [5]) Ber. **30**, 505. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 30. — [7]) Chem. Soc. J. **71**, 128.

Digitized by Google

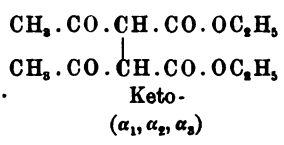
$C_{26}H_{20}O_5$, *α-Desylen-γ-methylphenylitaconsäuren.* Stereoisomere Piperidinsalze sind von H. Stobbe [1]) beobachtet:



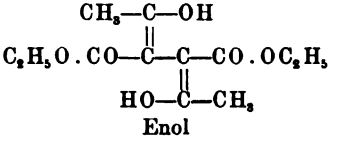
$C_8H_{10}O_6$, *Lactonsäuren* der *Oxytrimethyltricarballylsäuren.* Cis-Form: aus Bromdimethyltricarballylsäure, Schmelzp. 207°, grofse flächenreiche Krystalle. Salze; Einwirkung von Barythydrat; trans: aus Dioxyisocamphoronsäure, schwer löslich, Schmelzp. 211 bis 213°, kleine kurze Prismen. Reciproke Umwandlung. A. Baeyer und V. Villiger [2]).



$C_{12}H_{18}O_6$, *Diacetbernsteinsäureäthylester.* L. Knorr [3]) kündigt



Keto-
($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)

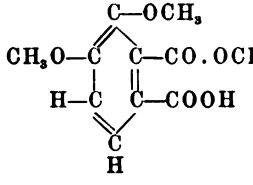


Enol

an, dafs er die zwei optisch inactiven Ketoformen (β und γ), sowie drei Enolformen isolirt hat:

	α_1	α_2	α_3	β	γ
Schmelzpunkt	flüssig	21—22°	31—32°	89°	68°
n_D^{20}	1,5900	1,4530	1,4392	—	—
$FeCl_3$	braun	violett	—	—	—
Ligroin löslich bei 20° . . .	1:9,7	in jedem Verhältnifs	1:2,9	1:122,5	1:15,3

Bei allen studirten Umsetzungen liefern die fünf Isomere identische Producte, im flüssigen Zustand und in Lösung sind sie alle unbeständig.



$C_{11}H_{12}O_6$, *Hemipinmethylestersäure.* Zwei „physikalisch" isomere Formen: Schmelzp. 121 bis 122° labil; Schmelzp. 138° stabil. R. Wegscheider [4]). Näheres über die Dimorphie l. c. [5]).

$C_6H_8O_7$, *Citronensäure.* Ueber vier Modificationen aus übersättigten Lösungen. W. W. J. Nicol [6]).

---

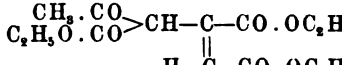
[1]) Ber. 30, 95. — [2]) Daselbst, S. 1960. — [3]) Daselbst, S. 2387. — [4]) Monatsh. Chem. 18, 422. — [5]) Daselbst, S. 589. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397.

Digitized by Google

6. **Bestandtheile: C, H, O, Cl.**

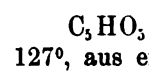
$C_4H_3O_4Cl$, *Chlormaleïnsäure.* Darstellung aus Chlorfumarsäure. P. Walden[1]).

$C_6H_6O_4Cl$, *Chlorfumar-* und *-maleïnsäureäthylester.* Einwirkung von Natriumacetessigester führt beide in Acetaconitsäureester über:



S. Ruhemann[2]).

$C_5HO_5Cl_3$, *Pentachlorpentadiensäure.* Ob die Säure, Schmelzp. 127°, aus einem o-Diketochlorid, welches aus o-Aminophenol und aus Brenzcatechin entsteht, der fumaroiden oder maleïnoiden Configuration entspricht, ist ungewifs. Th. Zincke[3]). Speculationen über die Affinitätsconstante im Vergleich mit denen der Crotonsäurederivate ebenda.

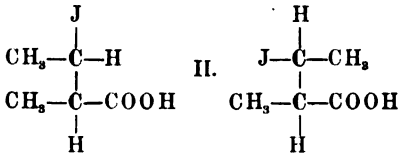


7. **Bestandtheile: C, H, O, Br.**

$C_4H_3BrO_4$, *Brommaleïnsäure.* Darstellung mittelst des Anhydrids aus Dibrombernsteinsäure und Phosphorpentoxyd. P. Walden[4]).

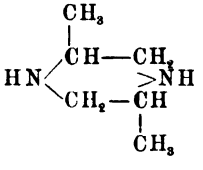
8. **Bestandtheile: C, H, O, J.**

$C_5H_7O_2J$, *Hydrojodangelica-* (I.) und *-tiglin* (II.) *säure.* Aus den ungesättigten Säuren mit Jodwasserstoff. I. Schmelzpunkt 59 bis 60°; Löslichkeit; II. Schmelzpunkt 86 bis 87°; Löslichkeit. Zersetzung der Na-Salze (s. C_4H_3). J. Wislicenus, H. P. Talbot und M. Henze[5]).



9. **Bestandtheile: C, H, N.**

$C_6H_{14}N_2$, *2,5-Dimethylpiperazine* aus Dimethylpyrazin, Natrium und Alkohol. α-Form, Siedep. 162°; Schmelzp. 118 bis 119°. Monoklin (Messungen). β-Form, Siedep. 162°; Schmelzp. 114 bis 115°, rhombisch (Messungen). HCl-, HBr-, H_2SO_4-, $H_2Cr_2O_7$-, 2 H_3PO_4-Salz; Tartrat, Pikrat, Dibenzoylproduct.



[1]) Ber. **30**, 2885. — [2]) Chem. Soc. J. **71**, 323—329. — [3]) Ann. Chem. **296**, 141. — [4]) Ber. **30**, 2886. — [5]) Nach Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 261.

Digitized by Google

$C_7H_{16}N_2$, *Trimethylpiperazine.* α-Form, glänzende, farblose Prismen, Siedep. 169 bis 169,5° 2 HCl-, Pt-Salz, Pikrat, Dibenzoylproduct. Dinitrosamin. β-Form, flüssig, Siedep. 174 bis 175°. Chlorhydrat, Pt-Salz, Pikrat, Dibenzoylproduct, Dinitrosamin.

$HN<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\\ CH(CH_3)\text{———}CH_2\end{matrix}>NH$

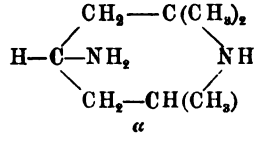
$C_8H_{18}N_2$, *Dimethyläthylpiperazine.* α) Farblose Krystalle, Siedep. 176°. Salze, Dibenzoylderivat. β) Siedep. 185 bis 186°, farbloses Oel. Salze. Besonders die Pikrate zeigen charakteristische Unterschiede.

$HN<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH(CH_3)\text{———}CH_2\end{matrix}>NH$

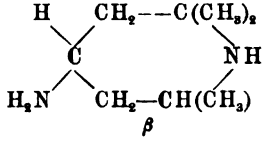
$C_8H_{18}N_2$, *Tetramethylpiperazine.* α) Spiefsige Krystalle, Schmelzp. 37°; β) Oel, Siedep. 181°. Salze, Derivate. C. Stöhr[1]).

$HN<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\\ CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>NH$

$C_8H_{18}N_2$, *p-Aminotrimethylpiperidine.* α-Form: Siedep. 60 bis 61°



α



β

bei 7 bis 8 mm; Schmelzp. 25 bis 26°. Grofse, schiefe Würfel, stabil gegen Natriumamylat, concentrirte Salzsäure. Darstellung aus Vinyldiacetonaminoxim; Jodhydrat, Bromhydrat, Chlorhydrat, Aurochlorat. Essigsäureanhydrid acetylirt (s. $C_{10}H_{20}N_2O$); salpetrige Säure liefert ein Gemisch der beiden Vinyldiacetonalkamine (s. $C_8H_{17}NO$), die Zersetzung ist aber weniger glatt als bei der β-Form. Schwefelkohlenstoff erzeugt je nach den Bedingungen a oder b Thiocarbaminat (s. $C_9H_{18}N_2S_2$) — β-Form: Siedep. 82 bis 84° bei 22 mm, erstarrt nicht bei —17°; Hydrat: Siedep. 91 bis 92° bei 22 mm, Schmelzpunkt unterhalb 20°, grofse durchsichtige Tafeln; aus Vinyldiacetonaminoxim, bei der Reduction in der Wärme. Bromhydrat, Chlorhydrat, Aurochlorat, Platinat, Pikrat. Essigsäureanhydrid erzeugt das Acetat der Acetylverbindung (s. $C_{12}H_{24}N_2O_3$ bezw. $C_{10}H_{20}N_2O$). Salpetrige Säure liefert β-Vinyldiacetonalkamin (s. $C_8H_{17}NO$). Schwefelkohlenstoff erzeugt ein Thiocarbaminat (s. $C_9H_{18}N_2S_2$)[2]).

$C_8H_{10}N_2$, *Acetaldehydphenylhydrazone.* E. Fischer[3]) bestätigte die Richtigkeit seiner früheren Angaben über die zwei Modificationen im Gegensatz zu H. Causse[4]).

$CH_3\cdot CH{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5$

---

[1]) J. pr. Chem. **55**, 49—77. — [2]) C. Harries, Ann. Chem. **294**, 354—371. — [3]) Ber. **30**, 1240. — [4]) Bull. soc. chim. **15**, 842; **17**, 234.

Digitized by Google

$C_{14}H_{14}N_2$, *Methenylphenyl-p-tolylamidine.* a) Weifse Nadeln, Schmelzp. 120°, aus p-Toluidin und Methenyldiphenylamidin;

$C_6H_5.N{=}CH.NH.C_6H_4.CH_3$ (?)

$C_6H_5.NH{-}HC{=}N{-}C_6H_4.CH_3$ (?)

Pt-Salz: goldgelbe Blättchen. — b) Weifse Blättchen, Schmelzp. 132°, aus Methenyldi-p-tolylamidin und Anilinchlorhydrat; Pt-Salz: gelbliche Blättchen mit grünlichem Schimmer. — c) Seideglänzende, weiche, weifse Nadeln, Schmelzp. 98°, aus Formtoluid und Anilin, Pt-Salz, Schmelzp. 207°. — d) Kleine, harte Prismen, Schmelzp. 102°, aus Formanilid und p-Toluidin; Pt-Salz: hellgelbe, glänzende Blätter, Schmelzp. 218°. P. Walther[1]). Ueber die Deutung der Isomerie s. o. im allgemeinen Theil.

$C_8H_7N_3$, *Toluoldiazocyanid*: ölig.

$C_9H_9N_3$, *m-Xyloldiazocyanid*: fest, verschmiert sehr rasch.

$C_{10}H_{11}N_3$, *Pseudocumoldiazocyanid.* Syn: dunkelrothe Krystalle, Schmelzp. 38 bis 39°; anti: nicht erhaltbar.

$C_{11}H_7N_3$, *Naphtalindiazocyanide.* α-syn: Schmelzp. 57 bis 58°; anti: rothbraune Nadeln, Schmelzp. 116°. — β-syn: gelb, Schmelzp. 51 bis 52°; anti: gelbrothe Nädelchen, Schmelzp. 131°. A. Hantzsch und K. Danziger[2]).

10. Bestandtheile: C, H, N, Cl.

$C_7H_3N_3Cl_2$, *Dichlorbenzoldiazocyanide.* 2,4-syn: gelb, pulverig; anti: rothe, glitzernde Krystalle.

$C_7H_2N_3Cl_3$, *Trichlorbenzoldiazocyanide.* 2,4,6-Derivate unbeständig. 2,4,5-syn: gelb, Schmelzp. 55°; anti: rothe Nadeln, Schmelzp. 100 bis 101°. Dieselben[3]).

11. Bestandtheile: C, H, N, Br.

$C_7H_4N_3Br$, *Brombenzoldiazocyanide.* Ortho: syn, gelbe Nädelchen, Schmelzp. 51°; anti: Schmelzp. 107 bis 108°. — Meta: syn, rothgelbe Nädelchen, Schmelzp. 25 bis 26°; anti: fehlt. — Para: syn, gelbe Nädelchen, Schmelzp. 42°; anti: braune Nädelchen, Schmelzp. 129 bis 130°.

$Br.C_6H_4{-}N{=}N{-}CN$

$C_9H_8N_3Br$, *Monobromxyloldiazocyanide.* Syn: Schmelzp. 49 bis 50°; anti: Schmelzp. 64 bis 65°.

$C_7H_3N_3Br_2$, *Dibrombenzoldiazocyanide.* 2,4-syn: gelbe Nädelchen, Schmelzp. 70 bis 71°; anti: rothbraune Blättchen, Schmelzp. 141°; 3,4-syn: gelbe Nädelchen, Schmelzp. 56 bis 57°; anti: braune Nadeln, Schmelzp. 100 bis 101°; 2,5-syn: Schmelzp. 42 bis 43°; anti: ziegelrothe Nädelchen, Schmelzp. 122 bis 123°; 3,5-syn:

[1]) J. pr. Chem. 55, 43. — [2]) Ber. 30, 2544. — [3]) Daselbst, S. 2541, 2544.

Digitized by Google

gelbrothe Nadeln, Schmelzp. 60°; anti: Schmelzp. 85°; 2,6-syn: Schmelzp. 44 bis 45°; anti: nicht erhaltbar.

$C_7H_2N_3Br_3$, *Tribrombenzoldiazocyanide.* 2,4,6-Syn: gelbe Blättchen oder Nädelchen, Schmelzp. 59 bis 60°; anti: braunrothe Krystalle, Schmelzp. 147°. Dieselben [1]).

12. **Bestandtheile: C, H, N, J.**

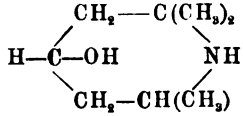
$C_7H_4N_3J$, *Jodbenzoldiazocyanide.* p-syn: gelbbraun, Schmelzp. 48°; anti: rothbraune Nädelchen, Schmelzp. 152°. Dieselben [2]).

$C_7H_3N_3J_2$, *Dijodbenzoldiazocyanide.* 2,4-syn: Schmelzp. 96°; anti: Schmelzp. 186° [3]).

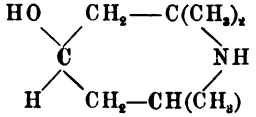
13. **Bestandtheile: C, H, O, N.**

C_2H_5ON, *Acetamid.* Labile Modification. W. W. J. Nicol [4]).

$C_8H_{17}ON$, *Vinyldiacetonalkamine*:



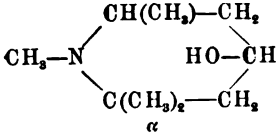
α



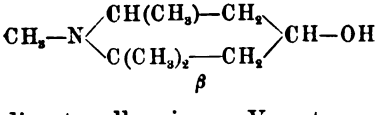
β

α-Form: schöne regelmäfsige Würfel, Schmelzp. 137 bis 138°; Siedep. 209 bis 211° bei 758 mm. Darstellung aus Vinyldiacetonamin und Natriumamalgam. Durch Umlagerung der β-Form mit Natriumamylat. Neben der β-Form aus dem Aminotrimethylpiperidin (s. $C_8H_{18}N_2$). Chlorhydrat, Chloraurat, Chlorplatinat. — β-Form: seidenartig glänzende, lange, zerschlissene Prismen. Schmelzp. 160 bis 161°; Siedep. 204 bis 205° bei 758 mm. Chloraurat, Chlorplatinat. Umlagerung von β in α. C. Harries [5]).

$C_9H_{19}ON$, *ν-Methylvinyldiacetonalkamine.* α) Oel, bei —20° nicht erstarrt. Siedep. 225 bis 226° bei 744 mm. Salze. Hydrat (+ 2 H_2O), Schmelzp. 39 bis 40°. Bromhydrat, sehr regelmäfsige sechsseitige Tafeln. — β) Dicke Säulen, Schmelzp. 70 bis 72°, Siedep. 220° bei 744 mm. Geht mit Natriumamylat in α über. Salze. Darstellung der beiden Isomeren aus den α- und β-Vinyldiacetonalkaminen. Veresterung mit Mandelsäure (s. $C_{17}H_{25}O_3N$). Derselbe [6]).



α



β

[1]) Ber. 30, 2529—2545. — [2]) Daselbst, S. 2539. — [3]) Daselbst, S. 2541. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397. — [5]) Ann. Chem. 294, 358, 372. — [6]) Ann. Chem. 296, 335, 340.

Digitized by Google

$C_8H_{15}ON$. *α,α-Dimethylketohexamethylenoxime.* Aus dem Keton. Trennung durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol. a) Schmelzp. 118 bis 119°; b) Siedep. 63 bis 67°. N. Zelinsky [1]). Vergl. St. Kipping [2]).

$C_9H_{17}ON$, *Hexahydropropiophenonoxim.* Nur eine dem Configurationssymbol entsprechende Form, durchsichtige Tafeln, Schmelzp. 72 bis 73°. Umlagerung. W. Scharvin [3]).

$C_{12}H_{21}ON + H_2O$, *Pentamethylcyclopentenäthanonoxime.* α-Form: Schmelzp. 156 bis 157°. Rhombische Krystalle (gemessen). Aus Desoxymesityloxyd und Hydroxylamin. Chlorhydrat. Schmelzp. 124 bis 125°. Umlagerung, Reduction. — β-Form: Schmelzp. 156 bis 157°. Krystallbeschreibung. α- und β-Form zusammengerieben schmelzen 30° niedriger. Chlorhydrat, Schmelzp. 105 bis 106°. C. Harries und F. Hübner [4]).

C_7H_9ON, *β-Benzylhydroxylamin.* Darstellung. C. Neubauer [5]).

C_7H_7ON, *Benzaldoxim.* Einwirkung von Benzylbromid auf die Syn-Form. C. Kjellin und K. G. Kuylenstjerna [6]). Entstehung aus β-Benzylhydroxylamin und Ester (l. c.).

α-Benzaldoxim. Die zu hohen Werthe, die bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gefunden wurden, sind durch Association verursacht. E. Beckmann [7]).

Synbenzaldoxim. Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid. C. Kjellin u. K. G. Kuylenstjerna [8]).

C_8H_9ON, *Acetanilid.* Labile Modification. W. W. J. Nicol [9]).

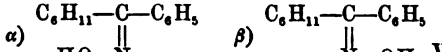
$C_{10}H_{13}ON$, *Phenylisopropylketoxim.* Aus Isopropylphenylketon entsteht ein Oxim, welches unrein theils gegen 50°, vollkommen erst über 80° schmolz. Ob ein Gemenge stereoisomerer Formen vorliegt, bleibt zweifelhaft. R. Reik [10]).

$C_{13}H_{17}ON$, *Hexahydrobenzophenonoxime.* Aus dem Keton durch Hydroxylamin. Trennung durch Alkohol. α) Dünne, schräg abgeschnittene Nadeln,

[1]) Ber. 30, 1543. — [2]) Chem. News 75, 44. — [3]) Ber. 30, 2865. — [4]) Ann. Chem. 296, 310 ff. — [5]) Daselbst 298, 200. — [6]) Ber. 30, 1898. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 611. — [8]) Ber. 30, 517. — [9]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 397. — [10]) Monatsh. Chem. 18, 601.

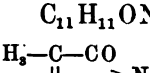
Digitized by Google

Schmelzp. 158°; β) kurze Prismen, Schmelzp. 111°. V. Meyer und W. Scharvin[1]). — Beckmann'sche Umlagerung giebt bei α das bei 147° schmelzende Benzoylhexamethylenamin; bei β aber das bei 130 bis 131° schmelzende Hexahydrobenzanilid (weifse Nadeln). Danach können die folgenden Configurationen der Oxime als bewiesen angesehen werden:



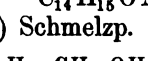
W. Scharvin[2]).

$C_{11}H_{11}ON$, *α-Methyl-γ-anilinocroton* (oder *tiglin*) *säurelactam.*



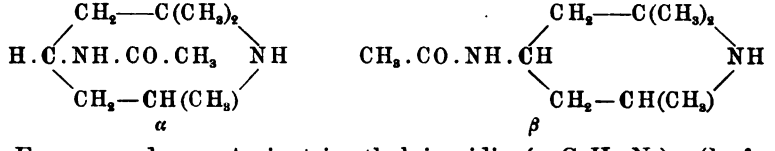
Lange Nadeln, Schmelzp. 97 bis 97,5°. Aus Chlorcitraconanildichlorid bei der Reduction. R. Anschütz u. J. Meyerfeld[3]).

$C_{14}H_{15}ON$, *Diphenyloxäthylamin.* Es existiren zwei Formen. a) Schmelzp. 129 bis 130°; b) Schmelzp. 163°. Aus Benzoinoxim



bei der Reduction. Das salzsaure Salz: a) krystallisirt aus Wasser in monoklinen Krystallen, aus Methylalkohol in sechsseitigen Blättchen, die Krystallalkohol enthalten; das b) Salz vermag sowohl hexagonal als monoklin zu krystallisiren (Polymorphie ?). E. Erlenmeyer jun.[4]).

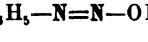
$C_{10}H_{20}ON_2$, *Acetylaminotrimethylpiperidine*:



α β

α-Form aus dem α-Aminotrimethylpiperidin (s. $C_8H_{12}N_2$). Grofse, schiefe Prismen, Schmelzp. 108 bis 109°, Siedep. 154° bei circa 11 mm. Acetat (Schmelzp. 206 bis 207°), Chloraurat. Spaltet erst beim Erhitzen auf 170 bis 180° mit rauchender Salzsäure den Acetylrest vollständig ab. — β-Form aus dem β-Piperidinderivat. Grofse Krystalle, Schmelzp. 85 bis 86°. Acetat (Schmelzp. 130 bis 132°), Chloraurat. C. Harries[5]).

$C_6H_6ON_2$, *Diazobenzolsäure.* Einwirkung von Essigsäureanhydrid,



von Benzoylchlorid auf normales und Isokaliumbenzoldiazotat. E. Bamberger[6]). — Reduction des normalen K-Salzes. A. Hantzsch[7]). — Benzoylirung der K-Salze. Derselbe[8]).

---

[1]) Ber. 30, 1940. — [2]) Daselbst, S. 2862. — [3]) Ann. Chem. 295, 65. — [4]) Ber. 30, 1525. — [5]) Ann. Chem. 294, 357, 367. — [6]) Ber. 30, 212. — [7]) Daselbst, S. 340. — [8]) Daselbst, S. 623.

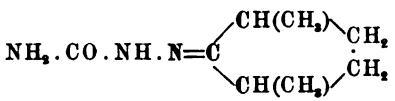
Digitized by Google

$C_7H_8ON_2$, *Diazo-p-toluolsäure.* Benzoylirung der beiden K-Salze. E. Bamberger[1]).

$C_{13}H_{12}ON_2$, *Salicylaldehydphenylhydrazone.* E. Fischer[2]) bestätigt die Richtigkeit der von Rössing[3]) und von Biltz[4]) beschriebenen zwei Formen im Gegensatz zu H. Causse[5]).

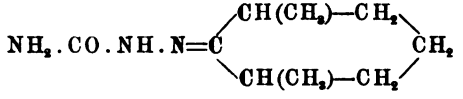
$HO.C_6H_4.CH{=}N.NH.C_6H_5$

$C_8H_{15}ON_3$, *α,α-Dimethylketopentamethylensemicarbazone.* Darstellung aus den Ketonen, Schmelzp. 190 bis 191° und Schmelzpunkt 184 bis 185°. N. Zelinsky[6]).



$NH_2.CO.NH.N{=}C<\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH(CH_3)\end{matrix}>\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$

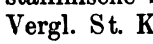
$C_9H_{17}ON_3$, *α,α-Dimethylketohexamethylensemicarbazone:*



$NH_2.CO.NH.N{=}C<\begin{matrix}CH(CH_3)-CH_2\\CH(CH_3)-CH_2\end{matrix}>CH_2$

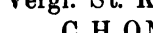
a) Harte, prismatische Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°; b) krystallinische Schüppchen, Schmelzp. 197 bis 198°. N. Zelinsky[7]). Vergl. St. Kipping[8]).

$C_8H_7ON_3$, *p-Methoxybenzoldiazocyanide.* Syn: Schmelzp. 50°; anti: Schmelzp. 122°. A. Hantzsch und K. Danziger[9]).



$CH_3O.C_6H_4{-}N{=}N{-}CN$

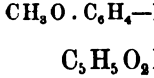
$C_5H_5O_2N$, *Furfuraldoxim.* Interessanter Fall der krystallinen Entschmelzung. V. Goldschmidt[10]).



$OC_4H_4{-}CH{=}N{-}OH$

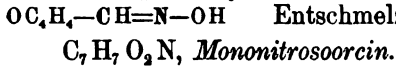
$C_7H_7O_2N$, *Mononitrosoorcin.* F. Henrich[11]) zeigt, dafs nicht Stereoiso-, sondern Tautomerie die beiden Modificationen erklärt.

$C_{11}H_{13}O_2N$, *α-Methyl-γ-anilido-croton-* oder *-tiglinsäure.* Bildung des Silbersalzes aus dem Spaltungsproduct des Lactams $C_{11}H_{11}ON$ (s. d.). R. Anschütz und J. Meyerfeld[12]).



$CH_3{-}C(=CH{-}NH.C_6H_5){-}COOH$

$C_{13}H_{17}O_2N$, *β-Benzylaminoacetessigester.* Die bei der optischen



$CH_3{-}C(=N{-}CH_2.C_6H_5){-}CH_2.CO.OC_2H_5$ bezw. $CH_3{-}C(=CH{-}CO.OC_2H_5){-}NH.CH_2.C_6H_5$

Untersuchung gewonnenen Ergebnisse sprechen entschieden zu Gunsten stereochemischer Beziehung. J. W. Brühl[13]).

---

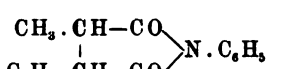
[1]) Ber. 30, 214. — [2]) Daselbst, S. 1243. — [3]) Ber. 17, 3004. — [4]) Ber. 27, 2888. — [5]) Compt. rend. 124, 505. — [6]) Ber. 30, 1542. — [7]) Daselbst, S. 1543. — [8]) Chem. News 75, 44. — [9]) Ber. 30, 2545. — [10]) Zeitschr. Kryst. 28, 169. — [11]) Monatsh. Chem. 18, 144. — [12]) Ann. Chem. 295, 64. — [13]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 389, 401.

Digitized by Google

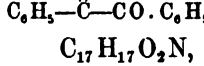
$C_{14}H_{19}O_2N$, *Phenylurethan* des *Methyl-1-cyclohexanols-5*. Cis: Krystalle, Schmelzp. 91°; trans: Schmelzpunkt 90°. E. Knövenagel[1]).

$C_{15}H_{21}O_2N$, *Phenylurethan* des *Dimethyl-1,3-cyclohexanols-5*. Cis: Schmelzp. 110°; trans: Schmelzp. 107°. Derselbe[2]).

$C_{17}H_{25}O_2N$, *Phenylurethan* des *sym. Menthols*. Cis: Schmelzp. 81°. Derselbe[3]).

 $C_{18}H_{15}O_2N$, *sym. Methyläthylbernsteinsäureanile*. Fumaroid: Schmelzp. 103 bis 104°; das maleïnoide konnte nicht erhalten werden.

$C_{14}H_{17}O_2N$, *sym. Methyläthylbernsteinsäure-p-tolile*. Fumaroid: Schmelzp. 109 bis 110°; statt des maleïnoiden entsteht das fumaroide. K. Auwers[4]).

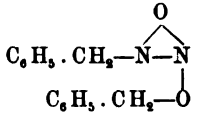
 $C_{14}H_{11}O_2N$, *α-Benzilmonoxim*. Ueberführung in Benzoylbenzimidchlorid. E. Beckmann und K. Sandel[5]).

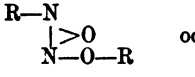
$C_{17}H_{17}O_2N$, *sym. Methyläthylbernsteinsäure-β-naphtil*, Schmelzpunkt 159 bis 160°, aus der maleïnoiden Säure. K. Auwers[6]).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$, *Phenylpyridylketoxime*. Syn: Schmelzp. 163°; anti: Schmelzp. 145°. Durch Oximirung der Spaltungsbase aus β-Benzoylisonicotinsäure. M. Freund[7]).

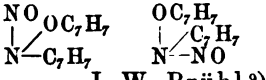
$C_{13}H_{12}O_2N_2$, *Tolylpyridylketoxim*. Nur eine bei 167° schmelzende Form erhalten. A. Just[8]).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$, *Dibenzylnitrosohydroxylamin*. α) Schmelzp. 77 bis 78°; β) Schmelzp. 58 bis 59°. Die Uebereinstimmung der spectrometrischen Werthe spricht zu Gunsten der Stellungsisomerie oder der Stereomerie, die sich durch folgende Symbole charakterisiren liefsen:





oder



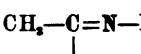
J. W. Brühl[9]).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$, *Acetessigesterdiphenylhydrazon*. Aus den Componenten. α) Weifse Krystalle, Schmelzp. 120 bis 135°; β) flüssig.

---

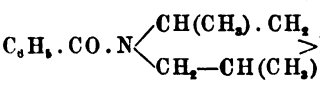
[1]) Ann. Chem. **289**, 143; **297**, 153. — [2]) Daselbst **289**, 145; **297**, 162. — [3]) Daselbst **297**, 170. — [4]) Daselbst **298**, 163—165. — [5]) Daselbst **296**, 279. — [6]) Daselbst **298**, 166. — [7]) Monatsh. Chem. **18**, 448; vgl. Jeitteles, Monatsh. Chem. **17**, 515. — [8]) Monatsh. Chem. **18**, 458. — [9]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 402.

Digitized by Google



Gegenseitige Umwandlung, Löslichkeitsverhältnifs. A. Hantzsch und E. v. Hornbostel [1]).

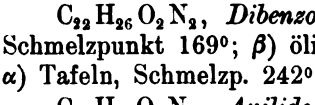
$C_{20}H_{22}O_2N_2$, *Dibenzoyl-2,5-Dimethylpiperazin.* β-Form $+ H_2O$, Schmelzp. 147 bis 148°. Monoklin (Messungen). C. Stöhr [2]).



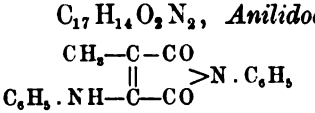
$C_{21}H_{24}O_2N_2$, *Dibenzoyltrimethylpiperazin.* α) Rhombisch (Messungen), Schmelzp. 190°; β) halbfeste Masse [3]).

$C_{22}H_{26}O_2N_2$, *Dibenzoyldimethyläthylpiperazin.* α) Täfelchen, Schmelzpunkt 169°; β) ölig. — *Dibenzoyltetramethyläthylpiperazin.* α) Tafeln, Schmelzp. 242°; β) Prismen, Schmelzp. 175° [4]).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$, *Anilidocitraconanil.* Gelbe Tafeln, Schmelzp. 157°. Aus Anilin und Chlorcitraconanil (s. $C_{11}H_8ClO_2N$). R. Anschütz und J. Meyerfeld [5]).

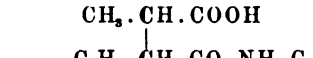


$C_7H_{14}O_2N_4$, *Trimethylpiperazinnitrosamine.* α) Feine Blättchen, Schmelzp. 95 bis 96°; β) ölig.

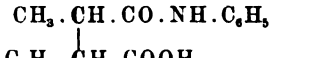


$C_8H_{16}O_2N_4$, *Tetramethylpiperazinnitrosamine.* α) Nädelchen, Schmelzp. 157°; β) Nädelchen, Schmelzp. 101°. — *Trimethyläthylpiperazinnitrosamine.* α) Schmelzp. 92°; β) ölig. C. Stöhr [6]).

$C_{13}H_{17}O_3N$, *sym. Methyläthylbernsteinanilsäuren:*



oder

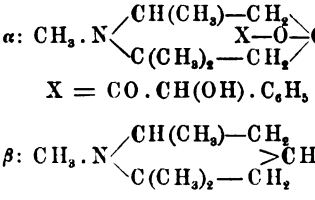


Fumaroid: Schmelzp. 164 bis 165°; maleïnoid: Schmelzp. 139 bis 140°.

$C_{14}H_{19}O_3N$, *sym. Methyläthylbernstein-p-tolylsäuren.* Fumaroid: Schmelzp. 175 bis 176°; maleïnoid: Schmelzp. 147 bis 148°.

K. Auwers [7]).

$C_{17}H_{25}O_3N$, *Phenylglycolyl-v-methylvinyldiacetonalkamine:*



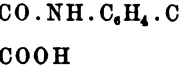
α) Oel, schwer löslich. Salze; physiologische Prüfung. Aus Methylvinyldiacetonalkamin und Mandelsäure. — β) Kleine, regelmäfsige, sechsseitige Prismen, Schmelzp. 113°. Salze; physiologische Prüfung. C. Harries [8]).

---

[1]) Ber. **30**, 2008. — [2]) J. pr. Chem. **55**, 60. — [3]) Daselbst, S. 61 ff. — [4]) Daselbst, S. 72—77. — [5]) Ann. Chem. **295**, 60. — [6]) J. pr. Chem. **55**, 61—77. — [7]) Ann. Chem. **298**, 163, 165. — [8]) Daselbst **296**, 340.

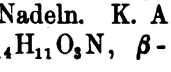
Digitized by Google

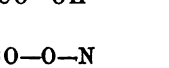
$C_{11}H_{11}O_3N$, *Tolylmaleïnaminsäuren.* Aus Maleïnsäureanhydrid und Toluidin. Ortho: Schmelzp. 117,5 bis 118°; para: Schmelzp. 201°. F. L. Dunlap und J. K. Phelps[1]).



$C_{17}H_{19}O_3N$, *sym. Methyläthylbernstein-β-naphtilsäure.* Gemisch zweier Isomeren: glänzende, durchsichtige Blättchen und kurze, dicke Nadeln. K. Auwers[2]).

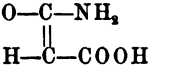
$C_{14}H_{11}O_3N$, *β-Naphtylmaleïnaminsäure.* Aus Maleïnsäureanhydrid. Schmelzpunkt 200° unter Gasentwickelung. F. L. Dunlap und J. K. Phelps[3]).





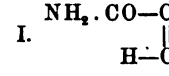
$C_{21}H_{15}O_3N$, *Benzoyl-γ-Benzilmonoxim.* Schmelzp. 137°. Aus Benzoylbenzimidchlorid (s. $C_{14}H_{10}ClON$). E. Beckmann und K. Sandel[4]).

$C_4H_6O_3N_2$, *Aminofumaraminsäure.* Die Reduction des Kaliumsalzes lieferte Isoasparagin. Das Aminofumarhalbamid hat mithin die gezeichnete Configuration. R. Thomas-Mamert[5]).

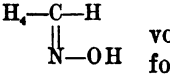


$C_6H_{10}O_3N_2$, *Aminofumaramidsäureäthylester* (I.), Schmelzpunkt 139,5°. — Maleïn (II.), Schmelzpunkt 119,5°. Demselben kommen, da die Reduction Isoasparagin liefert, die gezeichneten Configurationen zu. R. Thomas-Mamert[6]).

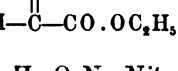
I.



II.

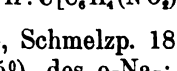


$C_7H_6O_3N_2$, *m-Nitrobenzaldoxim.* Einwirkung von Propyl- und Isopropyljodid auf die Synform. C. Kjellin[7]).



$C_6H_9O_4N$, *Aminofumarsäuremonoäthylester.* Das Kaliumsalz wird bei der Reduction zu inactivem Asparagin verseift. R. Thomas-Mamert[8]).

$C_{15}H_{11}O_4N$, *Nitrophenylzimmtsäuren.* Krystallmessungen der o-, Schmelzp. 195 bis 196°, der o-Allo-, Schmelzp. 146 bis 147°, der m-, Schmelzp. 181 bis 182°, der p-Allo-Säure (Schmelzp. 95 bis 105°), des o-Na-; des m-Allo-Ba-Salzes. E. Sacchi[9]).

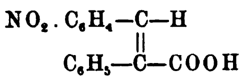


---

[1]) Amer. Chem. J. 19, 495. — [2]) Ann. Chem. 298, 166. — [3]) Amer. Chem. J. 19, 495. — [4]) Ann. Chem. 296, 284. — [5]) Bull. soc. chim. 17, 60. — [6]) Daselbst, S. 61. — [7]) Ber. 30, 1891. — [8]) Bull. soc. chim. 17, 65. — [9]) Zeitschr. Kryst. 28, 186 ff.

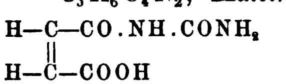
Digitized by Google

$C_{15}H_{11}O_4N$, *Nitrophenylzimmtsäuren.* Umwandlungsversuche der p-Allo, o-Allo, m-Allo. Die gewöhnlichen Formen verbinden sich mit Anilin nicht, die Allosäuren geben gut charakterisirte Verbindungen, von denen die der drei Isomeren o, m, p mit Anilin und mit p-Toluidin beschrieben werden. Ferner Methylester der m- und p-Allo-Säure. Bei der Reduction entstehen dieselben Amidosäuren aus Alloformen, wie aus den gewöhnlichen Formen. Die Stereoisomerie ist also bewiesen. M. Bakunin[1]).



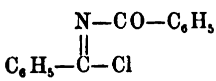
$C_{16}H_{13}O_4N$, *Nitrophenylzimmtsäuremethylester.* Krystallmessungen von Ortho-, Meta- und Paranitro. E. Sacchi[2]).

$C_5H_6O_4N_2$, *Maleïnursäure.* Aus Maleïnsäureanhydrid und Harnstoff. Schmelzpunkt 167,5 bis 168° unter Zersetzung. F. L. Dunlap und J. K. Phelps[3]).

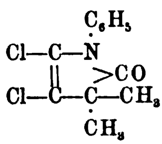


14. Bestandtheile: C, H, O, N, Cl.

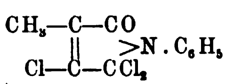
$C_{14}H_{10}ONCl$, *Benzoylbenzimidchlorid.* Schmelzp. 84°. Aus α-Benzilmonoxim und Phosphorpentachlorid. Ueberführung in Benzoyl-γ-Benzilmonoxim. Hydroxylamin-, Ammoniak-, Anilin-, Benzylamin-, Hydrazinderivate. E. Beckmann und K. Sandel[4]).



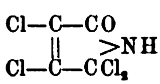
$C_{12}H_{11}ONCl_2$, *α-Dimethyl-β-γ-dichlor-γ-anilido-isocrotonsäurelactam.* Krystallbrei, Schmelzp. 99°. Aus as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid durch Reduction oder durch Quecksilberdiphenyl. R. Anschütz und G. Schröter[5]).



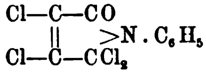
$C_{11}H_8ONCl_3$, *Monochlorcitraconanilidchlorid.* Weifse Prismen, Schmelzp. 103°. Aus Citraconanil und Phosphorpentachlorid. Einwirkung von Wasser, Basen, Alkoholen, Phenolen, Reduction. R. Anschütz und J. Meyerfeld[6]).



C_4HONCl_4, *Dichlormaleïnimidchlorid.* Weifse Prismen, Schmelzp. 147 bis 148°. Aus Dichlormaleïnimid und Phosphorpentachlorid. Freiwillige Zersetzung. Reductionsversuche. Einwirkung von Phenol, Anilin. R. Anschütz und G. Schröter[7]).

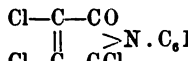


$C_{10}H_5ONCl_4$, *Dichlormaleïnanilchlorid.* Ueberführung in γ-Anilidobuttersäurelactam. R. Anschütz und Ch. Beavis[8]).



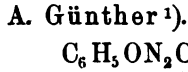
[1]) Gazz. chim. ital. 27 [2], 34—48. — [2]) Daselbst, S. 190, 191. — [3]) Amer. Chem. J. 19, 493. — [4]) Ann. Chem. 296, 281 ff. — [5]) Daselbst 295, 73. — [6]) Daselbst, S. 57. — [7]) Daselbst, S. 81. — [8]) Daselbst, S. 39.

$C_{11}H_7ONCl_4$, *Dichlormaleïn-p-toluildichlorid.* Monosymmetrische Krystalle (gemessen). Schmelzp. 156°; Siedep. 205° bei 13 mm. Aus Succin-p-toluil. Einwirkung von Basen, Alkoholen. Reduction zu Toluididobuttersäurelactam. R. Anschütz und A. Günther[1]).

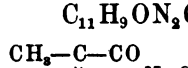


$C_6H_5ON_2Cl$, *p-Chlordiazobenzolsäure.* Reduction der beiden Kaliumsalze. E. Bamberger[2]).

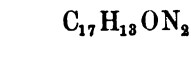
$C_{11}H_9ON_2Cl$, *Chlorcitraconimidanil.* Goldgelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 116°. Aus Chlorcitraconanildichlorid und Ammoniak. Einwirkung von Wasser. R. Anschütz u. J. Meyerfeld[3]).



$C_{17}H_{13}ON_2Cl$, *Chlorcitracondianil.* Dünne, hellgelbe Täfelchen, Schmelzp. 125°. Aus Chlorcitraconanildichlorid und Anilin. Einwirkung von Anilin bei 120°; Reductionsversuche. R. Anschütz und J. Meyerfeld[4]).

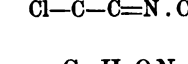


$C_{10}H_6ON_2Cl_2$, *Dichlormaleïnimidanil.* Feine, verfilzte, gelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 151 bis 152°. Aus Anilin und Dichlormaleïnimidchlorid. R. Anschütz und G. Schröter[5]).

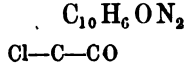


$C_{16}H_{10}ON_2Cl_2$, *Dichlormaleïnanil.* Schmelzp. 186 bis 187°. Gelbe, würfelförmige Krystalle. Aus Dichlormaleïnanilchlorid und Anilin. Die Verbindung ist identisch mit dem von C. A. Bischoff und P. Walden[6]) aus Phosphorpentachlorid und Aepfel- bezw. Weinsäuredianilid dargestellten Körper, dessen Structurformel II. mithin durch die obige I. ersetzt werden muſs. R. Anschütz und Ch. Beavis[7]).

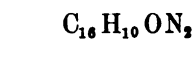
I.



II.



$C_{17}H_{12}ON_2Cl_2$, *Dichlormaleïn-p-toluilanil.* Gelbe Blättchen oder prismatische Nädelchen, Schmelzp. 144°; aus Anilin und Dichlormaleïn-p-toluildichlorid.

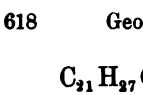


$C_{18}H_{15}ON_2Cl_2$, *Dichlormaleïndi-p-toluil.* Gelbe Nädelchen. Schmelzp. 161°. R. Anschütz und A. Günther[8]).

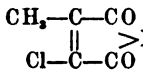
---

[1]) Ann. Chem. 295, 44. — [2]) Ber. 30, 217. — [3]) Ann. Chem. 295, 61. — [4]) Daselbst, S. 60. — [5]) Daselbst, S. 81. — [6]) Daselbst 279, 139. — [7]) Daselbst 295, 35, 90. — [8]) Daselbst, S. 52.

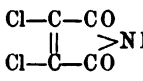
Digitized by Google



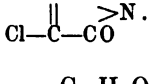
$C_{21}H_{27}ON_3Cl_2$, *Dichlormaleïn-p-toluilpiperidid.* Hellgelbe, durchsichtige, monosymmetrische Krystalle (gemessen). Schmelzp. 107°. Aus Piperidin und Dichlormaleïn-p-toluildichlorid. R. Anschütz und A. Günther[1]).



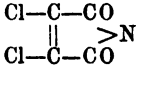
$C_{11}H_8O_2NCl$, *Monochlorcitraconanil.* Luftbeständige Nadeln, Schmelzp. 135°, Siedep. 190° bei 19 mm. Aus dem Dichlorid (s. $C_{11}H_8Cl_2ON$). Einwirkung von Baryt, Aminen. R. Anschütz und J. Meyerfeld[2]).



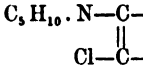
$C_4HO_2NCl_2$, *Dichlormaleïnimid.* Darstellung aus Succinimid. Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Ueberführung in Pentachlorpyrrol. R. Anschütz und G. Schröter[3]).



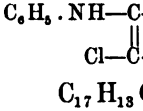
$C_{10}H_5O_2NCl_2$, *Dichlormaleïnanil.* Darstellung, Ueberführung in Tetrachlorsuccinanil, in Dianil (s. $C_{10}H_{10}Cl_2ON_2$). R. Anschütz und Ch. Beavis[4]).



$C_{11}H_7O_2NCl_2$, *Dichlormaleïn-p-toluil.* Lange, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 193°. Aus dem Dichlorid $C_{11}H_7Cl_4NO$ (s. d.). Einwirkung von Anilin, Piperidin. R. Anschütz und A. Günther[5]).

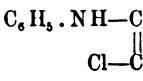


$C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$, *Piperidochlormaleïn-p-toluid.* Gelbe Blättchen, Schmelzp. 130°. Aus Piperidin und Dichlormaleïn-p-toluil (s. $C_{11}H_7Cl_2ON$). R. Anschütz und A. Günther[6]).



$C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, *Anilido-monochlormaleïnanil.* Gelbe prismatische Nadeln, Schmelzp. 188 bis 189°. Aus Dichlormaleïnanil und Anilin. R. Anschütz und Ch. Beavis[7]).

$C_{17}H_{13}O_2N_2Cl$, *Methylanilido-monochlormaleïnanil.* Kleine, gelbbraune Krystalle, Schmelzp. 189 bis 190°. Aus Dichlormaleïnanilchlorid und Methylanilin. R. Anschütz und Ch. Beavis[8]).



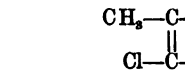
$C_{17}H_{13}O_2N_2Cl$, *Anilidochlormaleïn-p-toluid.* Gelbe Blättchen, Schmelzp. 40°. Aus Anilin und Dichlormaleïn-p-toluid (s. $C_{11}H_7Cl_2ON$). R. Anschütz und A. Günther[9]).

---

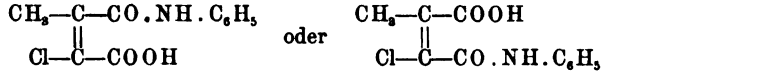
[1]) Ann. Chem. 295, 52. — [2]) Daselbst, S. 58. — [3]) Daselbst, S. 79. — [4]) Daselbst, S. 34, 39. — [5]) Daselbst, S. 47. — [6]) Daselbst, S. 49. — [7]) Daselbst, S. 36. — [8]) Daselbst, S. 36. — [9]) Daselbst, S. 48.

Digitized by Google

$C_6H_8O_3NCl$, *Aethylchlorfumaramat.* Die Configuration wird bewiesen durch die Ueberführung in das Aminoderivat (s. $C_6H_{12}O_3N_2$). R. Thomas-Mamert[1]).

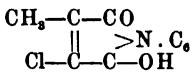


$C_{11}H_{10}O_3NCl$, *Monochlorcitraconanilsäure*:

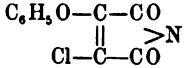


Weifse Schüppchen, Schmelzp. 99°. Aus Monochlorcitraconanil und Baryt und aus Chlorcitraconsäureanhydrid mit Anilin. R. Anschütz und J. Meyerfeld[2]).

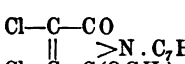
$C_{12}H_{12}O_3NCl$, *Monochlorcitraconanilsäuremonomethylat.* Grofse, wasserhelle, trikline Krystalle. Schmelzpunkt 114°. Aus Chlorcitraconanildichlorid und Methylalkohol. R. Anschütz und J. Meyerfeld[3]).



$C_{10}H_6O_3NCl$, *Phenoxychlormaleïnimid.* Schmelzp. 118 bis 119°. Durch Isomerisation von Mucophenoxychloroxim. J. A. Widtsoe[4]).

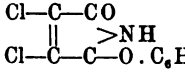


$C_{23}H_{18}O_3NCl$, *Chlorcitraconanildiphenyläther.* Blättrige Krystallaggregate, Schmelzpunkt 125°. Aus Chlorcitraconanildichlorid und Phenol. R. Anschütz und J. Meyerfeld[5]).



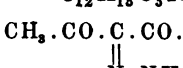
$C_{13}H_{13}O_3NCl_2$, *Dichlormaleïn-p-toluïldimethyläther.* Krystalle, Schmelzp. 98°. Aus Methylalkohol und Dichlormaleïntoluildichlorid. R. Anschütz und A. Günther[6]).

$C_{15}H_{17}O_3NCl_2$, *Dichlormaleïn-p-toluïldiäthyläther.* Monosymmetrische Krystalle (gemessen), Schmelzp. 88°. R. Anschütz und A. Günther[7]).



$C_{16}H_{11}O_3NCl_2$, *Dichlormaleïnimiddiphenyläther.* Kleine Nädelchen, Schmelzp. 170. Aus Dichlormaleïnimidchlorid und Phenol. R. Anschütz und G. Schröter[8]).

$C_{12}H_{13}O_3N_2Cl$, *Chlorphenylhydrazone des Acetessigesters.* Aus letzterem mit o-Chlordiazoniumchlorid. Zwei Modificationen: a) Schmelzp. 80 bis 83°; b) Schmelzp. 62 bis 63°. Reci-



[1]) Bull. soc. chim. **17**, 63. — [2]) Ann. Chem. **295**, 59. — [3]) Daselbst, S. 63. — [4]) Amer. Chem. J. **19**, 640. — [5]) Ann. Chem. **295**, 63. — [6]) Daselbst, S. 49. — [7]) Daselbst, S. 50. — [8]) Daselbst, S. 81.

Digitized by Google

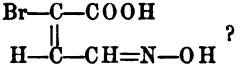
proke Verwandlung: a) in b) durch Lösen in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure; b) in a) beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder beim Schmelzen und langsamen Abkühlen. p-Chlordiazoniumchlorid liefert nur eine Form. m-Chlordiazonium scheint zwei Modificationen zu liefern: Schmelzp. 70 bis 80°; die erstarrte Schmelze oder das aus Alkohol krystallisirte Product schmilzt von 60 bis 70°. C. Kjellin[1]).

15. **Bestandtheile: C, H, O, N, Br.**

C_7H_6ONBr, *p-Brombenzaldoxim.* Die Syn-Form entsteht

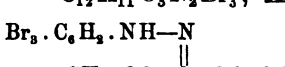
aus dem Antioxim durch Umlagerung und neben diesem aus Bisnitrosyl-p-brombenzyl beim Kochen mit Alkohol; Syn: breite, gelbe Nadeln, Schmelzp. 157°; Anti: farblose Nadeln, Schmelzp. 108°. C. Kjellin und G. Kuylenstjerna[2]).

$C_6H_5ON_2Br$, *p-Bromdiazobenzolsäure.* Reduction der beiden Kaliumsalze. E. Bamberger[3]). — Reduction des normalen K-Salzes. A. Hantzsch[4]). — Benzoylirung der K-Salze. A. Hantzsch[5]).



$C_4H_4O_3NBr$, *Brommaleïnsäurealdoxim.* Schmelzpunkt unter Explosion 143°. Darstellung, Derivate, Additionsproducte. H. B. Hill und E. T. Allen[6]).

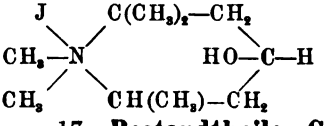
$C_{12}H_{11}O_3N_2Br_3$, *Acetessigester-sym. Tribromphenylhydrazone.*



Aus dem Diazoniumbromid eine hoch (121 bis 123°) und eine niedriger schmelzende Modification (95 bis 109°), die nicht rein erhalten wurde. C. Kjellin[7]).

16. **Bestandtheile: C, H, O, N, J.**

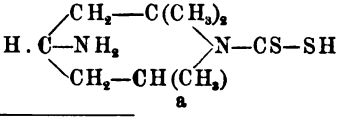
$C_{10}H_{22}ONJ$, *α, ν-Dimethylvinyldiacetonalkammoniumjodid.*



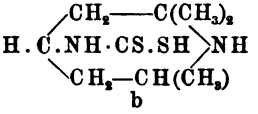
Blätter oder lange Spiefse, Zersetzungspunkt ungefähr 270°. Aus α-Vinyldiacetonalkamin und Jodmethyl. C. Harries[8]).

17. **Bestandtheile: C, H, S, N.**

$C_9H_{18}S_2N_2$, *p-Aminotrimethylpiperidinthiocarbaminate.*



a

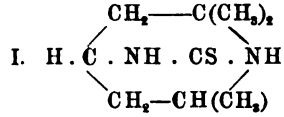


b

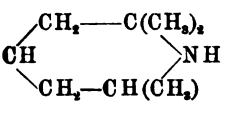
[1]) Ber. 30, 1966. — [2]) Daselbst, S. 1899—1900. — [3]) Daselbst, S. 216. — [4]) Daselbst, S. 340. — [5]) Daselbst, S. 624. — [6]) Amer. Chem. J. 19, 651. — [7]) Ber. 30, 1968. — [8]) Ann. Chem. 296, 334.

Digitized by Google

α-Modification, a-Form: Weifse, pulverige Masse, Schmelzp. 144 bis 145°, aus Schwefelkohlenstoff und α-Aminotrimethylpiperidin (s. $C_8H_{18}N_2$), leicht löslich. b-Form: Schief abgeschnittene, glänzende Prismen, Schmelzp. 187 bis 188°, aus vorigem beim Kochen der wässerigen Lösung oder bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Base *ohne* Kühlung. Quecksilberchlorid erzeugt aus b den a-p-Aminotrimethylpiperidylthioharnstoff (I.):



I.



II. β

β-Modification, nur eine Form (II.): Weifser, pulveriger Körper, Schmelzp. 183 bis 184° unter Zersetzung. Schwerer löslich als die α-Form. Kochen mit Wasser erzeugt kleine, sechsseitige, regelmäfsige Prismen vom Schmelzp. 197 bis 198°. Diese sind kein Isomeres. Quecksilberchlorid erzeugt keinen Exothioharnstoff.

C. Harries [1]).

18. **Bestandtheile: C, H, O, S, N.**

$C_{13}H_{12}O_2SN_2$, *p-Toluol-Diazophenylsulfon.* Anti-Form, gelbe Nadeln, Zersetzungspunkt 90°. A. Hantzsch und M. Singer [2]).

$C_{16}H_{12}O_2SN_2$, *Naphtalin-Diazophenylsulfon.* α-Anti-Form, goldfarben schimmernde Blättchen, Schmelzp. 95°. A. Hantzsch und M. Singer [3]).

$C_6H_8O_3SN_2$, *p-Toluoldiazosulfosäure.* Syn-K-Salz, rothgelbe, blätterige Masse; Anti-K-Salz, glänzende Blätter; Anti-Ag-Salz, gelbe Blätter, Zersetzungspunkt 172°. Die freie Säure (anti) sehr unbeständig [4]). A. Hantzsch und M. Schmiedel [5]).

$C_{10}H_8O_3SN_2$, *Naphtalindiazosulfosäuren.* α-Syn-K-Salz, dunkelorange; Umwandlung in Anti nicht gelungen; β-Syn-K-Salz, rein rothorange, sehr unbeständig. A. Hantzsch u. M. Schmiedel [6]).

$C_{13}H_{12}O_3SN_2$, *Anisol-Diazophenylsulfon*, ortho-Anti-Form, goldglänzende Nadeln, Schmelzp. 104°; para-Anti-Form, Schmelzp. 73 bis 74°. A. Hantzsch und M. Singer [7]).

$C_6H_6O_4SN_2$, *p-Diazosulfanilsäure.* Reduction der beiden Na-Salze. E. Bamberger [8]). Na-Salz der Syn-Form, Leitfähigkeit. A. Hantzsch [9]).

$C_{13}H_{10}O_4SN_2$, *Diazobenzoësäure-Phenylsulfon.* p-Anti-Form, granatrothe Nadeln, Zersetzungspunkt 122 bis 123°. A. Hantzsch und M. Singer [10]).

---

[1]) Ann. Chem. 294, 359, 369. — [2]) Ber. 30, 313. — [3]) Daselbst, S. 315. — [4]) Daselbst, S. 87. — [5]) Daselbst, S. 80. — [6]) Daselbst, S. 80. — [7]) Daselbst, S. 314. — [8]) Daselbst, S. 218. — [9]) Daselbst, S. 343. — [10]) Daselbst, S. 315.

Digitized by Google

$C_{12}H_9O_4SN_3$, *p-Nitrobenzol-Diazophenylsulfon.* Anti-Form, Schmelzp. 136°. A. Hantzsch und M. Singer[1]).

$C_6H_5O_5SN_3$, *Nitrobenzoldiazosulfosäure.* o-Syn-K-Salz, selbstexplosiv; o-Anti-K-Salz, gelbe Blättchen; m-Syn-K-Salz, unbeständig, Anti: gelbe Nadeln. — p-Anti-Säure + $4H_2O$, derbe, rubinrothe Prismen; Ag-Salz, goldgelbe Nadeln, Explosionspunkt 140 bis 141°. A. Hantzsch und H. Borghaus[2]).

$C_6H_6O_6S_2N_2$, *Diazosulfonate* aus *Sulfanilsäure.* Syn-K-Salz im festen Zustand nicht erhalten, Anti-K-Salz + H_2O, lange, gelbe Nadeln. A. Hantzsch und M. Schmiedel[3]).

$C_6H_5O_7SN_4$, *Diazosulfonate* aus *Pikraminsäure.* Zwei K-Salze: rothgelbe Nadeln und gelbe Blättchen. A. Hantzsch und H. Borghaus[4]).

19. **Bestandtheile: C, H, O, S, N, Cl.**

$C_6H_6O_2SNCl$, *p-Chlorbenzolsulfosäureamid.* $Cl.C_6H_4.SO_2.NH_2$ Andeutung der *Dimorphie.* E. Bamberger und E. Hindermann[5]).

$C_{12}H_9O_2SN_2Cl$, *Chlorbenzol-Diazophenylsulfon.* Ortho-Anti-Form, gelbgrünes Pulver, Schmelzp. 102°. — Para-Anti-Form, gelbe Nadeln, Schmelzp. 102 bis 103°. A. Hantzsch und M. Singer[6]).

$C_6H_5O_3SN_2Cl$, *Chlorbenzoldiazosulfosäuren.* Reduction der Syn- und Anti-Kalisalze der o-, m- und p-Modification. A. Hantzsch[7]).

$C_6H_5O_3SN_2Cl$, *p-Chlorbenzol-Diazosulfosäure.* Anti-K-Salz, gelbe Nadeln. A. Hantzsch und M. Schmiedel[8]).

20. **Bestandtheile: C, H, O, S, N, Br.**

$C_{12}H_9O_2SN_2Br$, *p-Brombenzol-Diazophenylsulfon.* Antiform, gelbrothe Nadeln, Schmelzp. 116°. A. Hantzsch u. M. Singer[9]).

$C_{12}H_7O_2SN_2Br_3$, *2,4,6-Tribrombenzol-Diazophenylsulfon.* Anti-Form, Verpuffungspunkt 122°. A. Hantzsch und M. Singer[10]).

$C_6H_5O_3SN_2Br$, *Brombenzoldiazosulfosäure.* Para: Anti-K, Ag-Salz (rothgelbe Blätter, Zersetzungsp. 173°); — Syn: K-Salz, dunkelorange Blätter; meta-Anti: K-Salz, gelbe, blätterig an einander gereihte Nadeln. A. Hantzsch und M. Schmiedel[11]). — Reduction der Kalisalze der o-, m- und p-Syn- und Anti-Kalisalze. A. Hantzsch[12]).

$C_6H_5O_3SN_2Br$, *p-Brombenzoldiazosulfosäure.* Anti, rothgelbe Prismen. A. Hantzsch und M. Schmiedel[13]).

---

[1]) Ber. 30, 315; vgl. H. v. Pechmann, Ber. 28, 861. — [2]) Ber. 30, 91. — [3]) Daselbst, S. 79. — [4]) Daselbst, S. 92. — [5]) Daselbst, S. 655. — [6]) Daselbst, S. 314. — [7]) Daselbst, S. 342. — [8]) Daselbst, S. 75. — [9]) Daselbst, S. 314. — [10]) Daselbst, S. 315. — [11]) Daselbst, S. 76. — [12]) Daselbst, S. 342. — [13]) Daselbst, S. 86.

Digitized by Google

$C_6H_4O_3SN_2Br_2$, *2,4-Dibrombenzoldiazosulfosäure.* Syn-K-Salz, unbeständig; Anti-K-Salz, gelbe Nadeln. Anti-Ag-Salz, rothgelbe Prismen, Zersetzungspunkt 165 bis 166°. A. Hantzsch und M. Schmiedel[1]). — Anti-Säure, gelbe Prismen. Darstellung, Eigenschaften, Zersetzung. Dieselben[2]).

$C_6H_3O_3SN_2Br_3$, *Tribrombenzoldiazosulfosäure.* Nur das Syn-K-Salz, gelbe Blätter, konnte isolirt werden, welches sich eher zersetzt als zu Anti isomerisirt. Dieselben[3]).

21. **Bestandtheile: C, H, O, S, N, J.**

$C_6H_4O_3SN_2J_2$, *2,4-Dijodbenzoldiazosulfosäure.* Syn-K-Salz, hellorange. Anti-K-Salz, gelbe Blättchen. A. Hantzsch und M. Schmiedel[4]).

22. **Anorganische Isomerie.**

a) **Elemente:** *Graphit, Graphitit* und *Graphitoid.* E. Weinschenk[5]).

P. Duhem. Die Umwandlungen des *Schwefels*[6]).

b) **Verbindungen:** $CaCO_3$. Die scheibenförmigen Kryställchen des Calciumcarbonats. H. Vater[7]).

Aragonit von Markirch und Framont. F. Stöhr[8]).

$AgNO_3$, Silbernitrat, hexagonale Modification. W. W. J. Nicol[9]).

$K_2Cr_2O_7$, Kaliumbichromat. Elektrische Untersuchung der Krystalle. W. G. Hankel und H. Lindenberg[10]).

$NaClO_3$, Natriumchlorat. Elektrische Untersuchungen der Krystalle. W. G. Hankel und H. Lindenberg[11]).

$NaBrO_3$, Natriumbromat. Elektrische Untersuchung der Krystalle. W. G. Hankel und H. Lindenberg[12]).

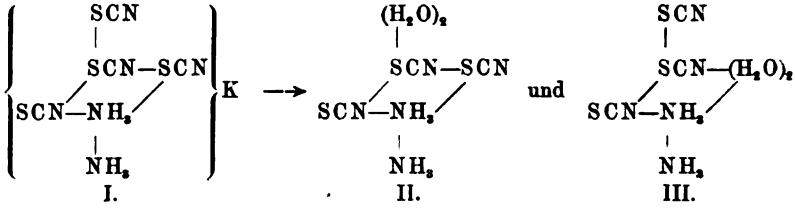
Kobalt-, Chrom-, Rhodium-, Platinverbindungen.

A. Werner. Ueber ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben[13]). — Es werden folgende Configurationen aufgestellt und begründet. Das tetrarhodanatodiaminchromisaure Kalium entspricht der Form I. und liefert bei der Oxydation die beiden isomeren Trirhodanide II. und III.:

---

[1]) Ber. 30, 78. — [2]) Daselbst, S. 86. — [3]) Daselbst, S. 79. — [4]) Daselbst, S. 76. — [5]) Zeitschr. Kryst. 28, 291—304. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 193. — [7]) Zeitschr. Kryst. 27, 477. — [8]) Daselbst, S. 531. — [9]) Zeitschr. anorg. Chem. 15. 397. — [10]) Zeitschr. Kryst. 27, 515. — [11]) Daselbst, S. 515. — [12]) Daselbst, S. 516. — [13]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 243.

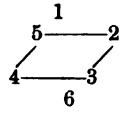
Digitized by Google



I. II. III.

A. Werner. Ueber Triamin- und Diaminkobaltsalze [1]). — Die Isomerie der Dichlordiaquotriaminsulfate wird formulirt mit Hülfe des Oktaëdersymbols, ebenso gewisse Uebergänge, bei dem Cl durch H_2O ersetzt wird. Auch vom Dichlordiaquodiaminkobaltichlorid werden zwei Isomere erhalten.

A. Werner. Die Kobaltammoniakverbindungen und ihre Nomenclatur [2]). — Zur Bezeichnung der isomeren Formen wird das Oktaëder, welches die Vertheilung der Radicale um das Metallatom repräsentirt, folgendermafsen beziffert:



A. Werner. Ueber 1,6-Dichlortetramminkobalti-(Chloropraseo-) Salze [3]).

E. Petersen. Ueber die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbindungen [4]). — Sie sollen nichts Sicheres über die Constitution der Verbindungen aussagen können.

K. A. Hofmann. Eine neue Classe von Metallammoniakverbindungen. II [5]). — Die erhaltenen Resultate sprechen entschieden zu Gunsten der Werner'schen Triamminformel, denn das Kobalttriammin, $C_2S_7Co_2(NH_3)_3$, enthält kein Ammoniak zwischen die Kobaltschwefelverbindungen eingelagert, die Kobaltiverbindungen der Trithiokohlensäure nehmen nur 3 Mol. Ammoniak auf, womit die Zahl 6 als nicht überschreitbare Grenze der Coordinationszahl (Oktaëder !) bestätigt wird; auch die Trithiocarbonate von Cu, Zn und Pt liefern weniger ammoniakreiche Verbindungen als die Sauerstoffsalze oder Halogenide dieser Metalle, wie dies schon früher für Fe und Ni gefunden worden war.

S. M. Jörgensen. Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen [6]). — Kritik der Werner'schen Oktaëder-

[1]) Zeitschr. Kryst. 27, 143—172. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 21—27. — [3]) Daselbst, S. 27. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 410. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 263—281. — [6]) Daselbst, S. 404—422.

Digitized by Google

hypothese und Einwände gegen die *Bezifferung* der Isomerie-repräsentanten.

A. Cossa. Ueber die Constitution der Platosemiammin-verbindungen[1]). — Die Blomstrand'sche Theorie soll besser als die Werner'sche den Complex der Eigenschaften der neu gefundenen Platinverbindungen erklären.

IV. Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen.

1. Ringsysteme.

Allgemeines.

J. U. Nef. Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom[2]). — Der Bayer'schen Spannungstheorie, die in höchst einfacher Weise die Additionsfähigkeit der ungesättigten Körper erklärt, wirft der Verfasser vor, dafs sie bei genauerer Betrachtung bekannter Thatsachen unhaltbar sei. „Nach der Hypothese mufs die in einer Reihe von *homologen* Körpern vorhandene Spannung, da dieselben alle die gleiche ungesättigte Gruppe enthalten, genau die gleiche sein und mithin in allen Fällen eine Anlagerung von Reagentien mit der gleichen Leichtigkeit eintreten.“ Dieser Schlufs ist nicht richtig, denn der homologe Zuwachs ändert ganz bestimmt die Spannungsverhältnisse und die *Häufung* von analogen Gruppen verhindert in zahlreichen Fällen geradezu die Addition. J. U. Nef erörtert dann ganz richtig den Einfluſs der Molekularbestandtheile auf den Gang der Addition und auf die relative Unbeständigkeit mancher Additionsproducte, aber dafs diese Erörterungen zu der Annahme des zweiwerthigen Kohlenstoffs führen *müssen*, kann nicht zugegeben werden. Nef's Satz: „Sicher ist nur, dafs man die Reactionsfähigkeit nicht nach Winkeln berechnen kann“, bleibt auch anfechtbar, worauf aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

Bemerkenswerth ist die Beobachtung von K. Auwers[3]), dafs den *sym. Methyläthylbernsteinsäuren* zwar zwei stereoisomere *Anhydride* entsprechen, die *Anil-* und *Tolil*verbindungen aber nur in der *fumaroïden* Form auftreten, d. h. in jener, in welcher die Carboxyle weiter von einander entfernt sind.

---

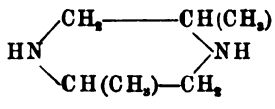
[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 367—373. — [2]) Ann. Chem. 298, 202—374. [3]) Daselbst, S. 165.

Digitized by Google

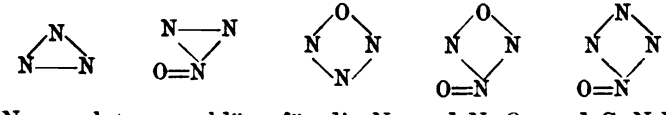
A. Ladenburg. Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung [1]). — Der Verfasser kommt zu dem Schlusse, dafs solche nicht existirten und dafs sterische Gründe die Bildung solcher condensirter Ringe verhinderten.

A. Ladenburg und W. Herz. Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung. II [2]). — Da das Methylenpiperazin von Rosdalsky [3]) sich in Phenollösung zersetzt, so halten die Autoren die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund eigener Beobachtungen für unzuverlässig und glauben, dafs der Körper ein Polymeres darstellt.

F. Feist. Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung [4]). — Auf Ladenburg's Ausführungen bezugnehmend führt der Autor an, dafs er das trans-2,5-Dimethylpiperazin weder durch Schwefelkohlenstoff, noch durch Phosgen, Formaldehyd, Benzaldehyd, Stilbenbromid, Aethylenjodid und -bromid zum Parabrückenbau hat verwenden können.



C. Willgerodt. Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindungen [5]). — Die Eintheilung der Körper, die beschrieben werden, umfafst folgende Ringclassen:



Nomenclaturvorschläge für die N- und N–O- und C–N-Ringe. C. Willgerodt [6]).

A. Anorganische homocyklische Systeme.

Speculationen über Polymerie des Wassers. V. Harcourt [7]).

B. Anorganische heterocyklische Systeme.

Uebereinstimmung der Refractionswerthe mit den aus dieser Formel für Sulfurylchlorid berechneten. B. Pawlewski [8]).

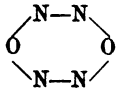
---

[1]) Ber. 30, 1586—1588. — [2]) Daselbst, S. 3043. — [3]) J. pr. Chem. 53, 22. — [4]) Ber. 30, 1982. — [5]) J. pr. Chem. 55, 375—398. — [6]) Daselbst, S. 387. — [7]) Chem. Soc. J. 71, 596. — [8]) Ber. 30, 766.

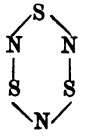
Digitized by Google

Aliphatische Nitramine. Constitution. H. P. N. Franchimont[1]). — Discussion dieser Bindung in refractometrischer Beziehung. J. W. Brühl[2]). — Azoxybenzaldehyd aus p-Nitrobenzaldehyd. A. Kirpal[3]). — Azoxydimethylanilin aus m-Nitrodimethylanilin. E. Nölting u. E. Fourneaux[4]). — Hydrazinhydratderivat der p-Toluolsulfinsäure. A. Hälssig[5]).

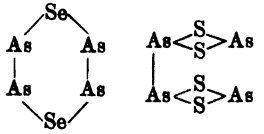
Gründe für diese Auffassung (Behrend) der Bisnitrosyle. C. Kjellin[6]).



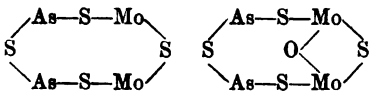
Bimeres Azoxybenzyl aus β-Benzylhydroxylamin. E. Bamberger und E. Renauld[7]).



Annahme dieses Systems im Schwefelstickstoffradical S_4N_3. W. Muthmann und E. Seitter[8]).



Discussion dieser Ringe für Arsenamphid-Verbindungen. E. Szarvasy u. E. Messinger[9]).



Discussion dieser Combinationen für die Metsulfarsensulfomolybdänate und -sulfoxymolybdänate. R. F. Weinland u. K. Sommer[10]).

C. Organische homocyklische Systeme.

Vergebliche Versuche, dieses System aus Epibromhydrin und Zinkstaub zu erzeugen. R. Lespieau[11]).

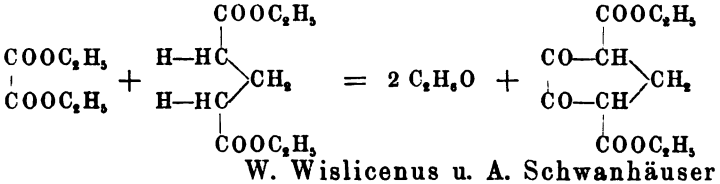
Dimethyl(äthyl)cyklobutanon aus dialkylglutarsaurem Baryum. Jacowlew u. Bjelzoff[12]). — Polymere Anethole. W. R. Orndorff, G. L. Terrasse und D. A. Morton[13]).

Diketopentamethylentricarbonsäureester aus Oxaläther und Isallylentetracarbonester oder Tricarballylsäureester. W. Wislicenus und A. Schwanhäuser[14]). — Durch Oxal-

[1]) Bull. soc. chim. **17**, 752. — [2]) Ber. **30**, 819. — [3]) Daselbst, S. 1598. — [4]) Daselbst, S. 2932. — [5]) J. pr. Chem. **56**, 225. — [6]) Ber. **30**, 1970. — [7]) Daselbst, S. 2279. — [8]) Daselbst, S. 631. — [9]) Daselbst, S. 1343. — [10]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 64. — [11]) Ann. chim. phys. **11**, 244. — [12]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 280. — [13]) Amer. Chem. J. **19**, 869. — [14]) Ann. Chem. **297**, 105.

Digitized by Google

säureester können nur *fünf*-, nicht aber vier- und *sechs*gliedrige Ringe leicht geschlossen werden:



W. Wislicenus u. A. Schwanhäuser[1]).

Methylcyklopentane verschiedenen Ursprungs. W. Markownikoff[2]).

Methylpentamethylen aus Benzol. N. Kishner[3]).

Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid. G. Gustavson und H. Bulatoff[4]).

Anhydrooxalaconitsäureester aus Oxalessigester. S. Ruhemann und A. S. Hemmy[5]).

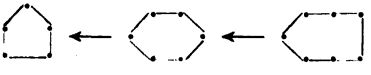
Desoxymesityloxyd enthält nicht einen *sieben*- [L. Claisen[6])], sondern einen *fünf*gliedrigen Ring und wird durch Oxydation zu Tetramethylbernsteinsäure gesprengt. C. Harries u. F. Hübner[7]).

Phoron als fünfgliedriges System (l. c.).

Anhydroacetonbenzil aus Benzil und Aceton. Spaltung. F. R. Japp und G. D. Lander[8]). — Analoges aus Acetondicarbonsäure[9]), aus Lävulinsäure[10]).

Uebergänge der Fünfringe in die Sechsringe. F. Tiemann und R. Schmidt[11]).

Methylpentamethylen aus Hexamethylen. N. Zelinsky[12]). Vgl. Th. Zincke[13]).



Discussion der Isomerisations- und Spaltungsverhältnisse. W. Markownikoff[14]).

Bildung und Sprengung von Hexachlorketocyklopentenen. Th. Zincke[15]).

Ueber die Constitution des Hexahydrobenzols. N. Kishner[16]).

---

[1]) Ann. Chem. **297**, 101. — [2]) Ber. **30**, 1222. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 584. — [4]) J. pr. Chem. **56**, 93. — [5]) Chem. Soc. J. **71**, 336. — [6]) Ann. Chem. **180**, 7. — [7]) Daselbst **296**, 300. — [8]) Chem. Soc. J. **71**, 123. — [9]) Daselbst, S. 139. — [10]) Daselbst, S. 145. — [11]) Ber. **30**, 31, 600. — [12]) Daselbst, S. 387. — [13]) Ann. Chem. **296**, 143. — [14]) Ber. **30**, 1221, 1225. — [15]) Ann. Chem. **296**, 143, 152. — [16]) J. pr. Chem. **56**, 364.

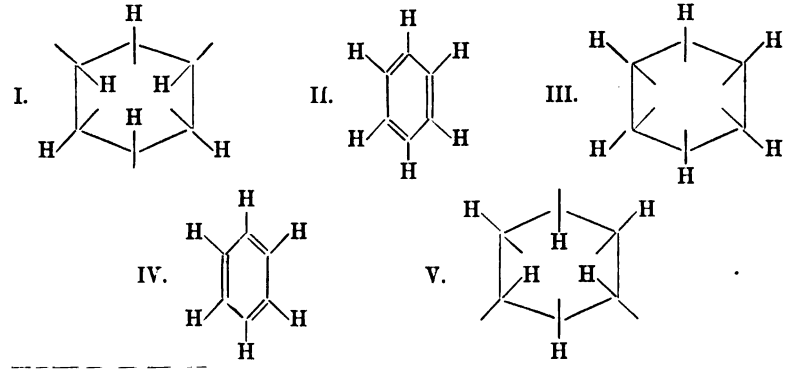
Digitized by Google

W. Vaubel. Der Benzolkern. VIII [1]). — Die Configuration des Benzols, welche vom Autor früher gegeben wurde, zeigt, wenn man die Bewegungsmöglichkeiten der Kohlenstoffatome betrachtet, dafs Enantiomorphie leicht vermeidbar, dafs sie aber möglich ist bei solchen Derivaten, bei denen eine Drehung der Benzolkohlenstoffatome um die äufsere Kante verhindert wird.

W. Vaubel. Der Benzolkern. IX [2]). — Die bekannte Benzolconfiguration wird ausgedehnt bezw. angewendet auf Eugenol und Isoeugenol, durch graphische Darstellung wird die Umlagerung der Allylgruppe symbolisirt, für die als Ursache die Einwirkung der Schwingungen der Methoxy- und KO-Gruppe auf das Allyl angesehen wird. Ferner werden die Verhältnisse der Diketochloride erläutert und allgemeine Bemerkungen über Atomschwingungen gemacht, die oben im allgemeinen Theil wiedergegeben sind.

D. W. Marckwald. Die Benzoltheorie [3]).

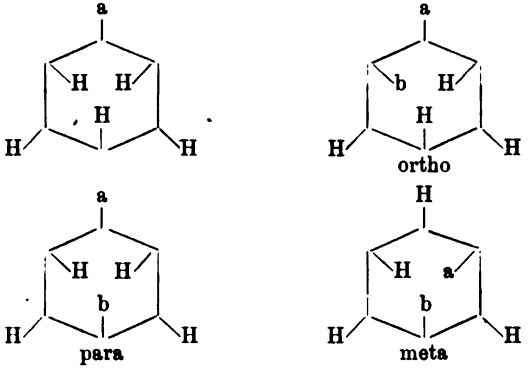
J. N. Collie. A space Formula for Benzene [4]). — Der Autor denkt sich die den sechs Kohlenstoffatomen entsprechenden sechs Tetraëder im Raum symmetrisch so vertheilt, dafs sie den sechs Oktaëderecken entsprechen. Unter einander sind sie durch einfache Bindungen verkettet. Vertheilt man nun die sechs Wasserstoffatome symmetrisch an diese Tetraëder, so befinden sich drei auf der einen, drei auf der anderen Seite des Körpers. Für dieses System sind zweierlei Bewegungsarten vorgesehen: entweder dreht sich jedes Tetraëder um seinen eigenen Mittelpunkt, oder es bewegt sich um den Schwerpunkt der ganzen Molekel. Im ersten Falle treten *zwei* Gruppen von Wasserstoffatomen auf, die die *Grenz*stellung I. einnehmen können:



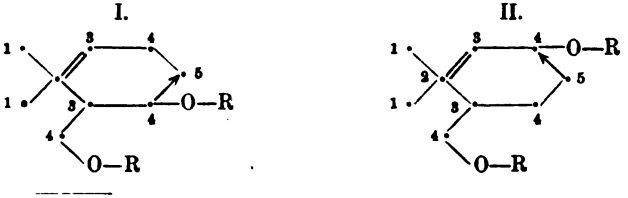
[1]) J. pr. Chem. 55, 221—224. — [2]) Daselbst 56, 266—271. — [3]) Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, II, Heft 1. Stuttgart, F. Enke. — [4]) Chem. Soc. J. 71, 1013—1023.

Digitized by Google

Im zweiten Falle, wenn die Bewegung um den *gemeinschaftlichen* Mittelpunkt stattfindet, treten die sechs ungesättigten Anziehungspunkte der Tetraëder mit in die Veränderungen des Systems. Letztere lassen dann in den Projectionen die obigen Schemata erkennen, von denen II. und IV. der Kekulé'schen, III. der *centrischen* Formel entsprechen. Aus den Schematen ersieht man auch den Uebergang der einen Kekulé'schen Form in die andere, was der Existenz von nur einem Orthodisubstituenten entspricht. Die Substitutionsregelmäfsigkeiten $p > o > m$ und $m > o > p$ erhalten nun folgenden Ausdruck:



D. Vorländer[1]) fand, dafs Dimethacrylsäureester, der nach K. Auwers[2]) ein sehr geringes Additionsvermögen für Natriummalonester zeigt, auch mit Natriumacetessigester nicht zum Ester der Dimethylhydroresorcylsäure (I.) zusammentritt. Letzterer entsteht aber aus Mesityloxyd und Malonsäuremethylester (II.). Der Autor meint, dies wäre überraschend in Anbetracht der Gründe, welche C. A. Bischoff für das Versagen solcher Reactionen anführt, da in beiden Verbindungen die an der Doppelbindung stehenden Methylgruppen in gleicher Weise zu Collisionen Anlafs geben sollten. Dies braucht aber nicht der Fall zu sein, wie der Blick auf die folgenden Schemata zeigt:



[1]) Ann. Chem. **294**, 301. — [2]) Ber. **28**, 1131.

Digitized by Google

Im Fall I, wo die Synthese eintritt, ist die „kritische Position" 1 bis 5 in der Molekel des Mesityloxyds vorhanden, im Fall II aber wird die kritische Position 1 bis 5 erst durch die Annäherung des Acetessigesters geschaffen, hier äufsert sich also der Widerstand und deshalb bleibt hier die Verkettung aus.

Dihydrometaxylol aus Methylheptenon und Schwefelsäure. A. Verley[1]).

Schema für die Polymerisation des Isoprens zu Dipenten. W. Ipatiew[2]).

Dimethylhydroresorcin aus Mesityloxyd. D. Vorländer[3]).

Phenyldimethylhydroresorcin aus Benzaldiäthylketon[4]).

Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester. H. v. Pechmann und L. Wolmann[5]).

Anisylhydroresorcylsäureester aus Anisylaceton und Natriummalonester; aus p-Methoxyzimmtsäureester und Natriumacetessigester. D. Vorländer[6]).

Phenyldimethylhydroresorcylsäureester aus Benzaldiäthylketon und Natriummalonsäuremethylester. D. Vorländer[7]).

Cinnamenylhydroresorcylsäureester aus 1-Phenyl-2,4-hexadiënon-5 und Natriummalonester. D. Vorländer[8]).

Furylhydroresorcylsäureester aus Furfuralaceton und Natriummalonester[9]).

Phenyldiäthylhydroresorcylsäuremethylester aus Malonsäuremethylester und Benzaldipropylketon. Auch Benzaldiäthylketon reagirt wesentlich ebenso. D. Vorländer[10]).

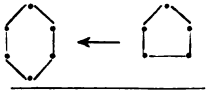
Diacetylmetakresol aus Methenylbisacetylaceton. L. Claisen[11]).

Metaoxyuvitinsäureäther aus Methenylbisacetylessigäther. Derselbe[12]).

Methylcyklohexanone aus Methylpimelinsäuren. A. Einhorn und H. Ehret[13]).

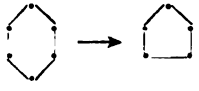
Condensationsproduct aus Phenylaceton. C. Goldschmidt und G. Knöpfer[14]).

Condensationsproduct aus Benzylidenacetophenon. C. Harries und F. Hübner[15]).

 Tetrahydropseudocumol aus Campholen. F. Tiemann[16]).

[1]) Bull. soc. chim. **17**, 181. — [2]) J. pr. Chem. **55**, 11; J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 177. — [3]) Ann. Chem. **294**, 260. — [4]) Daselbst. — [5]) Ber. **30**, 2569. — [6]) Ann. Chem. **294**, 294. — [7]) Daselbst, S. 297. — [8]) Daselbst, S. 298. — [9]) Daselbst, S. 299. — [10]) Ber. **30**, 2265. — [11]) Ann. Chem. **297**, 72. — [12]) Daselbst, S. 45. — [13]) Daselbst **295**, 181. — [14]) Monatsh. Chem. **18**, 446. — [15]) Ann. Chem. **296**, 325. — [16]) Ber. **30**, 600.

Digitized by Google

 Verwandlung des sechsgliedrigen o-Diketooktochlorids in fünfgliedrige Verbindungen. Th. Zincke[1]); vgl. N. Zelinsky[2]).

Sprengung des Dihydroresorcins zu γ-Acetbuttersäure. D. Vorländer[3]).

Monomethylhydroresorcin wird wie Hydroresorcin durch Alkalien gespalten, *Di*methylresorcin (Hydroorcin) aber *nicht*. D. Vorländer und F. Kalkow[4]).

Sprengung der Phenylhydroresorcylsäure durch Barytlösung. D. Vorländer[5]).

Sprengung der Kresotin- oder Dibrom-i-kresotinsäure zu Methylpimelinsäuren. A. Einhorn und H. Ehret[6]).

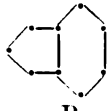
Sprengung des Menthonoxims zu β-Methyladipinsäure. O. Wallach[7]).

Sprengung von o-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction. A. Einhorn[8]).

Discussion der Parabindung für Derivate des Dibrompseudocumenols. K. Auwers[9]).

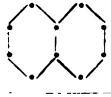
Ueberführung von Campherorthochinon in Camphersäureanhydrid. O. Aschan[10]).

Uebergang in Dihydrocampholenimid. F. Tiemann[11]). Sprengung l. c.

 Diphenylindon aus Triphenylacrylsäure und aus der isomeren Diphenyl-o-Vinylbenzoësäure. V. Meyer und H. Weil[12]).

Perchlorketoinden aus einem fünfgliedrigen Körper. Th. Zincke[13]).

Dichloroxyindenoxycarbonsäure aus Acetyldichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure. Th. Zincke[14]).

 Dioxynaphtalincarbonsäureester aus Phenacetylmalonester und Schwefelsäure. H. Metzner[15]).

[1]) Ann. Chem. **296**, 143. — [2]) Ber. **30**, 387. — [3]) Ann. Chem. **294**, 254, 272. — [4]) Ber. **30**, 1801. — [5]) Ann. Chem. **294**, 265, 321. — [6]) Daselbst **295**, 173. — [7]) Daselbst **296**, 123. — [8]) D. R.-P. Nr. 90566. — [9]) Ber. **30**, 751. — [10]) Ber. **30**, 657. — [11]) Daselbst, S. 328, 329. — [12]) Daselbst, S. 1281. — [13]) Ann. Chem. **296**, 156. — [14]) Daselbst **295**, 3, 4. — [15]) Daselbst **298**, 383.

Digitized by Google

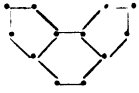
Naphtalinderivat aus Diphenylacetessigester und Schwefelsäure. J. Volhard [1]).

Metronol aus α-Methylzimmtsäure. G. Daïn [2]).

Sprengung des Naphtalins mittelst Permanganat. J. Prochazka [3]).

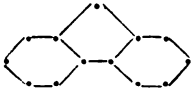
Sprengung des Ketochlorids (aus Oxy-α-naphtochinon) durch Chlorkalk zu Phtalsäure. Th. Zincke und H. Noack [4]).

Sprengung des Nitro-β-naphtochinondichlorids durch Wasser zum Benzoylcarbonsäurederivat. Th. Zincke [5]). Analog: Chlorderivat des Methylates (l. c.).



Biscyklopentenpentanon aus Pentanon. O. Wallach [6]).

Ketochloridderivat aus einem fünfgliedrigen Körper. Th. Zincke [7]).

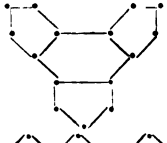


Benzylphenyldiphenylenmethan aus Benzol und Chloral. H. Biltz [8]).

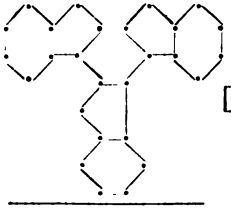
Anthrachinoncarbonsäure aus Benzoylphtalsäure. C. Gräbe und S. Blumenfeld [9]).

Diphenylanthrone aus Diphenylphtalid. A. Haller und A. Guyot [10]).

Sprengung des Phenanthrenchinons durch Harnstoff. S. Grimaldi [11]).



Triscyklotrimethylenbenzol aus Pentanon. O. Wallach [12]).



[?] Tribenzoylenbenzol aus Indandion beim Erhitzen. St. v. Kostanecki und L. Laczkowski [13]).

[1]) Ann. Chem. **296**, 14. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 611. — [3]) Ber. **30**, 3108. — [4]) Ann. Chem. **295**, 9. — [5]) Daselbst, S. 1. — [6]) Ber. **30**, 1095. — [7]) Ann. Chem. **296**, 157. — [8]) Daselbst, S. 257. — [9]) Ber. **30**, 1115. — [10]) Bull. soc. chim. **17**, 877; vgl. l. c. — [11]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 232. — [12]) Ber. **30**, 1096. — [13]) Daselbst, S. 2142.

Digitized by Google

D. Organische heterocyklische Systeme.

1. Ringglieder: C, O.

Thermochemisches über die Bildung dieses Ringes. L. Pissarschewski [1]).

C. Pomeranz verwirft die diesen Ring enthaltende Pinacolinformel [2]).

Acetylverbindung des Dichlornitroäthyl-Benzoylcarbonsäureesters. Th. Zincke [3]).

Tetranitrotetraphenyläthylenoxyd durch Oxydation des Aethylenkörpers. H. Biltz [4]).

Farbstoff aus Salicylaldehyd und Eisenchlorid. M. Nencki und E. Stöber [5]).

Carbonylhyperoxyd (?). Bemerkung von C. Engler und W. Wild [6]).

β-Lacton der Dimethyläpfelsäure aus Monobrom-as-Dimethylbernsteinsäure. Spaltung zur Säure. A. Baeyer und V. Villiger [7]).

Tetranitrotetraphenyläthylendioxyd durch Oxydation des Aethylenkörpers. H. Biltz [8]).

Lacton der Methyloxyvaleriansäure. F. Bergmann und Br. Francke [9]).

Heptolacton aus Isobutyraldehyd und α-Brompropionsäureester. A. Pospiechoff [10]).

Lacton der 2-Dimethyl-3,4-butanondiolsäure. M. Conrad [11]).

Lactonsäure aus Alkylacetsuccinsäureestern. Ch. H. G. Sprankling [12]).

Diphenylcrotolacton aus Desylessigsäure. F. R. Japp und G. D. Lander [13]).

o-Oxydiphenyläthoxylessigsäurelacton, Spaltung. A. Bistrzycki und J. Flatau [14]).

Phenyl-m-kresylessigsäurelacton aus m-Kresol und Mandelsäure. — Phenylhydrochinylessigsäurelacton analog aus Hydrochinon. A. Bistrzycki und J. Flatau [15]).

Oxalcitronensäurelactonester aus Oxalessigester. W. Wislicenus und W. Beckh [16]).

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 340—344. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 575. — [3]) Ann. Chem. 295, 5. — [4]) Daselbst 296, 236. — [5]) Ber. 30, 1772. — [6]) Daselbst, S. 1681. — [7]) Daselbst, S. 1955. — [8]) Ann. Chem. 296, 238. — [9]) Daselbst, S. 175. — [10]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 424. — [11]) Ber. 30, 858. — [12]) Chem. Soc. J. 71, 1159—1168. — [13]) Daselbst, S. 127, 154. — [14]) Ber. 30, 128. — [15]) Daselbst, S. 130. — [16]) Ann. Chem. 295, 347.

Digitized by Google

Lactonsäure aus β-Acetglutarsäure bei der Reduction. W. O. Emery[1]).

Carbopyrotritarsäureester aus Bis-Benzoyloxycrotonsäureester und Schwefelsäure. C. Paal und F. Härtel[2]).

Carbotetrinsäureester aus Acetbernsteinsäureester und Brom. S. Ruhemann und A. S. Hemmy[3]).

Bildung und Spaltung der Oxydimethyltricarballylsäurelactone. A. Baeyer und V. Villiger[4]).

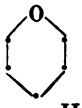
Sprengung des Lactonringes mit Cyankalium. E. Blaise[5]).

Anhydride der sym. Methyläthylbernsteinsäure. K. Auwers[6]).

Furfuran aus Pyromuconsäure. P. Freundler[7]).

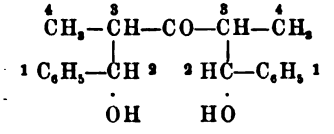
Triphenylfurfuran aus Dibenzoylcinnamen. F. R. Japp und A. Tingle[8]).

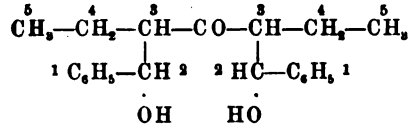
Methylenderivate aus Formaldehyd und Alkoholen bezw. Säuren der Zuckergruppe. K. Weber u. B. Tollens[9]). — Der Eintritt der Methylengruppen wird durch Carboxyl erschwert, welches wahrscheinlich das benachbarte Hydroxyl schützt. Die *Configuration*, die in den Schleimsäure liefernden Stoffen sich findet, ist dem Eintritt von Methylen hinderlich (l. c.)[10]).



Trimethyldehydrohexon aus Methylheptanonol. A. Verley[11]).

Hydropyronderivat aus Diäthyl- und -propylketon und Benzaldehyd. D. Vorländer[12]). — Nur ersteres reagirt glatt. Der Verfasser führt dies auf die Erschwerung zurück, die das fettgedruckte Methyl auf die am Carbonyl sitzende Methylengruppe ausübt:





Mir erscheint auch hier die in den Ziffern 1 bis 5 zu Tage tretende „kritische Position" als zu Collision Veranlassung gebend.

Aethoxycumalindicarbonsäureäther aus Malonester, ortho-Ameisensäureester. L. Claisen[13]).

---

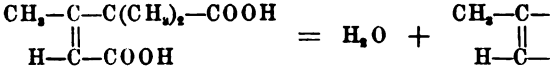
[1]) Ann. Chem. 295, 102. — [2]) Ber. 30, 1995. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 333. — [4]) Ber. 30, 1960. — [5]) Compt. rend. 124, 90. — [6]) Ann. Chem. 298, 162. — [7]) Bull. soc. chim. 17, 613. — [8]) Chem. Soc. J. 71, 1140. — [9]) Ber. 30, 2510. — [10]) Daselbst, S. 2513. — [11]) Bull. soc. chim. 17, 188. — [12]) Ber. 30, 2261. — [13]) Ann. Chem. 297, 86.

Digitized by Google

Pyrontricarbonsäureester aus Oxalessigester. S. Ruhemann und A. S. Hemmy [1]).

Anhydrid der γ-Acetylbuttersäure. D. Vorländer und A. Knötzsch [2]).

Das Anhydrid der Isotrimethylglutarsäure bildet sich schon beim Kochen der wässerigen Lösung, was offenbar mit der maleïnoiden Form und dem Einfluſs der Methylgruppen, wie in der Pyrocinchonsäure, zusammenhängt:



W. H. Perkin u. J. F. Thorpe [3]).

Anhydrid der Trianthylglutarsäure. W. H. Perkin und J. F. Thorpe [4]).

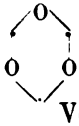
Anhydrid der β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure. D. Vorländer und A. Knötzsch [5]).

β-Phenyl-δ-Oxycapronsäurelacton aus Benzoylacetbuttersäure. D. Vorländer [6]).

Sprengung der Anisylhydroresorcylsäure. D. Vorländer und A. Knötzsch [7]).

Spaltung des Diphenyltetrahydropyrons in Dibenzalaceton. P. Petrenko-Kritschenko u. D. Plotnikoff [8]).

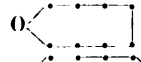
Glycerinätherderivate. C. Stöhr [9]).



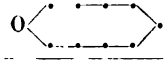
Thermochemisches über die Polymerisation des Formaldehyds. M. Délépine [10]).

Verhinderung der Polymerisation des Formaldehyds durch Zusatz, bezw. Auflösen von Chloriden der Erdalkalien, bezw. Alkalien. Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet u. Cartier, Lyon [11]).

Adipinsäureanhydrid. L. Étaix [12]).



Korksäureanhydrid. L. Étaix [13]).



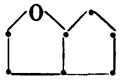
Azelainsäureanhydrid. L. Étaix [14]).

[1]) Chem. Soc. J. 71, 336. — [2]) Ann. Chem. 294, 319. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 1178. — [4]) Daselbst, S. 1188. — [5]) Ann. Chem. 294, 332. — [6]) Daselbst, S. 266. — [7]) Daselbst, S. 331. — [8]) Ber. 30, 2801. — [9]) J. pr. Chem. 55, 93. — [10]) Bull. soc. chim. 17, 851. — [11]) D. R.-P. Nr. 91712. — [12]) Ann. chim. phys. 9, 371. — [13]) Daselbst, S. 387. — [14]) Daselbst, S. 398.

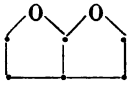
Digitized by Google

Campholenoxydsäure aus γ-Bromdihydrocampholenlacton. F. Tiemann [1]).

Discussion dieses Schemas für Anhydroacetophenonbenzil, für Dibenzoylstilben. F. R. Japp und A. Tingle [2]).



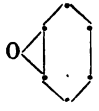
Lacton der α-Anhydrobenzillävulinsäure. F. R. Japp und G. D. Lander [3]).



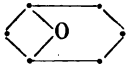
Ketolacton der β-Acetglutarsäure. W. O. Emery [4]); vgl. R. Fittig [5]).

Ketodilactone aus tricarballylsaurem Natrium und Säureanhydriden. R. Fittig [6]).

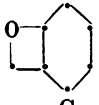
Aethylenoxydderivat aus der Oxyverbindung des Tetrabromketobenzylalkohols. Th. Zincke [7]).



und



Discussion dieser Systeme für das Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats. C. L. Jackson und H. A. Torrey [8]).



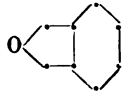
o-, m-, p-Methylcumarone aus den Kresoxylacetalen; Dimethylcumarone aus den Xylenoylacetalen, p-Aethyl-, Trimethylderivate analog. R. Störmer [9]).

Cumaronderivate aus Salicylaldehyd und Chloraceton, γ-Bromacetessigester, Monochloraldehyd. — Cumaran aus Phenoxylessigsäure. R. Störmer [10]).

Ketocumaran aus Acetyloxyacetophenonbromid. P. Friedländer und J. Neudörfer [11]).

Ketocumaran- und Flavonderivate. J. Brüll und P. Friedländer [12]).

Aus Resorcin und Chloralhydrat. J. T. Hewitt und F. G. Pope [13]).



Methylphtalid aus o-Oxyamylbenzoësäure. G. Ciamician und P. Silber [14]).

---

[1]) Ber. 30, 415. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 1140. — [3]) Daselbst, S. 145. — [4]) Ann. Chem. 295, 94. — [5]) Ber. 30, 2146. — [6]) Daselbst, S. 2145. — [7]) J. pr. Chem. 56, 172. — [8]) Ber. 30, 528. — [9]) Daselbst, S. 1706—1711. — [10]) Daselbst, S. 1712. — [11]) Daselbst, S. 1081. — [12]) Daselbst, S. 298. — [13]) Chem. Soc. J. 71, 1085. — [14]) Ber. 30, 1421, 1429.

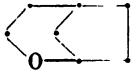
Digitized by Google

Condensationsproducte aus Chloral und m-Oxybenzoësäure bezw. deren Derivate. P. Fritsch [1]).

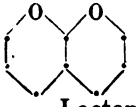
Sprengung des Fünfringes zu Phtalsäurederivaten l. c.

Azoopiansäureanhydroacetat. A. Claus und F. Predaro [2]).

Lactoide Form des Monäthylhydroxyläthers des Tetrabromphenolphtaleïns aus dem chinoiden Diäthyläther. A. Nietzki und E. Burckhardt [3]).



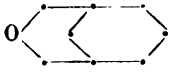
Dihydrocampholenlacton, Bildung und Spaltungen. F. Tiemann [4]).



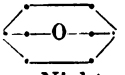
Cumarin aus Acetylsalicylaldehyd. A. Reychler [5]).

Lactonderivat aus der Acetyldichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure. Th. Zincke [6]).

Amidocumarinderivate aus Amidophenolen und Acetessigester. H. v. Pechmann [7]).

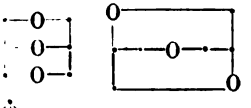


Lacton aus Acetondicarbonsäureester und Natrium. D. S. Jerdan [8]).

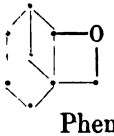


Discussion dieses Systems für das Dibrompseudocumenolbromid. K. Auwers [9]).

Nicht eintretende Ringschliefsung. D. Vorländer [10]).

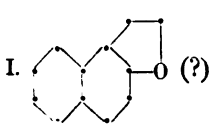


Discussion dieser Combinationen für den Glycerinäther. C. Stöhr [11]).



Cantharidinconstitution. H. Meyer [12]).

Phenyl-β-Oxynaphtylessigsäurelacton aus β-Naphtol und Mandelsäure. A. Bistrzycki und J. Flatau [13]).

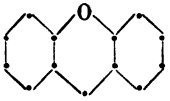


α- (I.) und β-(II.)Naphtofurfuran aus den Naphtolen mit Chloracetal. J. Hesse [14]). Aus den Naphtoxylacetaldehyden. R. Störmer [15]).

---

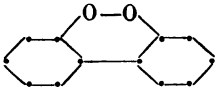
[1]) Ann. Chem. **296**, 345. — [2]) J. pr. Chem. **55**, 182. — [3]) Ber. **30**, 180. — [4]) Daselbst, S. 404. — [5]) Bull. soc. chim. **17**, 515. — [6]) Ann. Chem. **295**, 4, 5. — [7]) Ber. **30**, 277. — [8]) Chem. Soc. J. **71**, 1107. — [9]) Ber. **30**, 752. — [10]) Ann. Chem. **294**, 262. — [11]) J. pr. Chem. **55**, 83. — [12]) Monatsh. Chem. **18**, 409. — [13]) Ber. **30**, 131. — [14]) Daselbst, S. 1438. — [15]) Daselbst, S. 1700—1706.

Digitized by Google

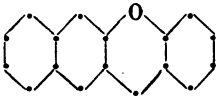


Anhydrid aus Methylenbishydroresorcin. D. Vorländer und F. Kalkow[1]).

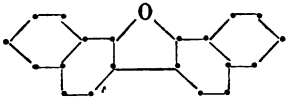
Dioxyxanthon aus Tetraoxybenzophenon. R. Meyer und A. Conzetti[2]).



Discussion der Cörulignonfarbstoffe. C. Liebermann und J. Flatau[3]).



Oxyxanthon aus β-Oxynaphtoësäure und Resorcin. E. Nölting und A. Meyer[4]).



Disanilindisazodinaphtylenoxyd. O. Witt und J. Dedichen[5]).

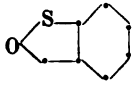
2. **Ringglieder: C, S.**

Aus Phenylallylsulfondibromid. Analoge Tolyl-, Naphtylverbindungen. J. Tröger und V. Hornung[6]).

Disulfid der tautomeren Thiobenzoylthioessigsäure. Spaltung. E. Baumann und E. Fromm[7]).

3. **Ringglieder: C, O, S.**

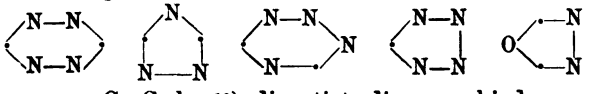
Aethandisulfonsäurechlorid. E. P. Kohler[8]).



Nitrosulfobenzoësäurechlorid. J. Remsen und G. W. Gray[9]).

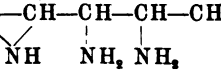
4. **Ringglieder: C, N.**

Vergleichende Charakteristik der Bildung folgender Systeme:



A. Pinner[10]).

G. Cohn[11]) discutirt die verschiedenen Ringformeln des *Hexamethyltetramins* und will sie durch das Schema



ersetzt wissen.

[1]) Ber. **30**, 1802. — [2]) Daselbst, S. 971. — [3]) Daselbst, S. 234. — [4]) Daselbst, S. 2594. — [5]) Daselbst, S. 2666. — [6]) J. pr. Chem. **56**, 448. — [7]) Ber. **30**, 113. — [8]) Amer. Chem. J. **19**, 735. — [9]) Daselbst, S. 497. — [10]) Ann. Chem. **297**, 221—240. — [11]) J. pr. Chem. **56**, 345.

Digitized by Google

und Discussion dieser Systeme für das aus Semioxamazid unter Ammoniakabspaltung entstehende Product. W. Kerp u. K. Unger [1]).

Aethyldiäthylidendiamin aus Aethylamin und Dichloräthylamin. E. Lippmann und C. Regensdorfer [2]). Spaltung ebenda.

Sprengung des p-Ditolyldimethylendiamins durch elektrolytische Reduction. W. Löb [3]).

Tropinsäureconstitution. R. Willstätter [4]).

Dibenzoylcinnamen (Anhydroacetophenonbenzil). F. R. Japp und A. Tingle [5]).

Asparaginsäureïmid aus Brombernsteinsäureaminsäure und Ammoniak. A. Piutti [6]).

Lactam des Amidoäthylidensuccinamids. S. Ruhemann und A. S. Hemmy [7]).

Gründe für den symmetrischen Bau der Dicarbonsäureïmide. R. Anschütz [8]).

Alkyl-, Benzyl- und Phenylpyrotartrimide aus den sauren pyroweinsauren Alkylaminsalzen. M. Kling [9]).

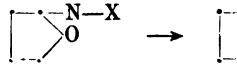
Anil, Tolile und Naphtile der as. Dimethylbernsteinsäure. W. Kerp [10]).

Isopropylbernsteinsäureanil aus dem Halbanilid. E. Blaise [11]).

Anil und β-Tolil-β-naphtil der sym. Methyläthylbernsteinsäure [12]), der as. Methyläthylbernsteinsäure. K. Auwers [13]).

Dimethylpyrroldicarbonsäureester aus Bisbenzoyloxycrotonsäureester und Ammoniak. C. Paal und F. Härtel [14]).

Pyrrolderivat aus Benzylidenanilin und Oxalessigester. Analoge aus Benzaldehyd, Oxalessigester und Basen. R. Schiff und C. Bertini [15]).

n-Phenyltetrachlorpyrrol aus Succinanil und Phosphorpentachlorid. R. Anschütz und Ch. Beavis [16]). Die Reaction wird als schwerwiegendes Argument für die symmetrische Formel des Succinanils angesehen, so dafs also keine *Ringänderung* vorliegen würde: 

[1]) Ber. 30, 588. — [2]) Daselbst, S. 2053. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 430 ff. — [4]) Ber. 30, 733. — [5]) Chem. Soc. J. 71, 1147. — [6]) Gazz. chim. ital. 27, I, 146. — [7]) Chem. Soc. J. 71, 331. — [8]) Ann. Chem. 295, 89. — [9]) Ber. 30, 3039. — [10]) Daselbst, S. 617. — [11]) Compt. rend. 124, 90. — [12]) Ann. Chem. 298, 164, 166. — [13]) Daselbst, S. 175. — [14]) Ber. 30, 1995. — [15]) Gazz. chim. ital. 27, II, 7. — [16]) Ann. Chem. 295, 29.

Digitized by Google

Biketobiphenylhydropyrrolcarbonsäureester aus Benzalanilin und Oxalessigester. R. Schiff und C. Bertini[1]). Analoge aus anderen Aldehyden und Aminen (l. c.).

Sprengung des Bromsuccinimids durch Natriumalkoholat. S. E. Swartz[2]).

Sprengung des γ-Anilidobutter- und -tiglin- oder -crotonsäurelactams durch Baryt. R. Anschütz und Ch. Beavis[3]), J. Meyerfeld[4]).

Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate. G. Cohn[5]).

Phenylmethylimidpyrazolon aus Diacetonitril und Phenylhydrazin. R. Walther[6]).

Pyrazolone aus Acetessigäther und Formyl(Acetyl, Benzoyl)-phenylhydrazin. F. Stolz[7]).

Isopropylidenphenylmethylpyrazolon aus Isopropylidenacetessigester und Phenylhydrazin. H. Pauly[8]).

p-Amidophenyldimethylpyrazolon aus Acetessigester und Acetylamidophenylhydrazin. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning[9]).

Pyrazolon aus Acetbernsteinsäureesterphenylhydrazon. S. Ruhemann u. A. S. Hemmy[10]).

Aus Phenylhydrazin und β-Chlorisovaleriansäureester. C. Montemartini[11]).

Pyrazolderivat aus Phenylhydrazin und Benzoyltrimethylacetylmethan. D. Vorländer und F. Kalkow[12]).

Pyrazolonderivat aus Phenacetophenylessigsäureamid und Phenylhydrazin. R. Walther und P. G. Schickler[13]).

Phenylbenzylpyrazolon aus Phenylhydrazin und Phenacetylmalonester. H. Metzner[14]).

Benzylphenylpyrazolon aus Diphenylacetessigester und Hydrazinhydrat. Analog Benzyldiphenylpyrazolon. J. Volhard[15]).

Derivate des 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons und 1-p-Tolyl-3,5-pyrazolidons. Th. Ascher[16]).

Phenylpyrazoloncarbonsäureäther aus dem Phenylhydrazid des Aethoxymethylenmalonsäureäthers. L. Claissen[17]).

---

[1]) Ber. 30, 601. — [2]) Amer. Chem. J. 19, 309. — [3]) Ann. Chem. 295, 41. — [4]) Daselbst, S. 64. — [5]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1897. — [6]) J. pr. Chem. 55, 143. — [7]) Daselbst, S. 164—169. — [8]) Ber. 30, 482. — [9]) D. R.-P. Nr. 92990, vergl. 26429, 71261, 72824, 84142, 85883, 90959, 91504. — [10]) Chem. Soc. J. 71, 332. — [11]) Gazz. chim. ital. 27, II, 372. — [12]) Ber. 30, 2273. — [13]) J. pr. Chem. 55, 355. — [14]) Ann. Chem. 298, 382. — [15]) Daselbst 296, 10, 12. — [16]) Ber. 30, 1018. — [17]) Ann. Chem. 295, 302.

Digitized by Google

Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther aus dem Phenylhydrazinderivat des Oxy- und Aethoxymethylenacetessigäthers (l. c.).

Bisphenylmethylpyrazolon aus Bisbenzoyloxycrotonsäureester und Phenylhydrazin. C. Paal und F. Härtel[1]).

Bisphenylmethylpyrazolonazobenzol aus Phenylhydrazin und Dibutanonsäureesterhydrazon. E. Wedekind[2]).

Bisdiphenylpyrazolon aus Thiobenzoylthioessigsäuredisulfid und Phenylhydrazin. E. Baumann und E. Fromm[3]).

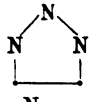
Tartrazinartiger Farbstoff aus p-Phenoxylessigsäurehydrazin. C. C. Howard[4]).

Vinylidenoxanilid aus Glyoxim-N-phenyläther und Essigsäureanhydrid. H. v. Pechmann[5]). Spaltung ebenda.

Aethylenphenylharnstoff aus Oxäthylcarbaminsäureanhydrid und Anilin. S. Gabriel und G. Eschenbach[6]).

Amyl- und Isoamylmethylimidoazolylmercaptan aus Amidomethylphenylketonchlorhydrat und Rhodankalium. L. Behr-Brezowski[7]). Analog die Phenylverbindung.

Thermochemisches über die Bildung von Amarin und Lophin. M. Délépine[8]).



Diamidophenylisotriazol aus Hydroxylamin und Dicyanphenylhydrazin. Versuch der Spaltung. J. Thiele und K. Schleufsner[9]).

Diisopropylphenyltriazol aus Dicumenylhydrazidin und Eisessig. J. Colman[10]).

Triazolderivat aus Benzoylbenzenylhydrazidin. A. Pinner[11]). Analoges aus Dibenzenylhydrazidin[12]); ferner[13]) Phenyltolyltriazol aus Benzoyltolenylhydrazidin. — Methyltolylacetyltriazol aus Toluyltolenylhydrazidin[14]). — Ditolyltriazol[14]). — Dibenzyltriazol[15]). — Difuryltriazol[16]), Methylacetylnaphtyltriazol[17]). — Phenylnaphtyltriazol[18]). — Tolylnaphtyltriazol[18]). — Dinaphtyltriazol[18]). — Dinaphtyldihydrotriazol[19]). A. Pinner.

Ditriazol aus Cyanhydrazin und Ameisensäure. E. L. Riman[20]).

---

[1]) Ber. 30, 1995. — [2]) Ann. Chem. 295, 330. — [3]) Ber. 30, 113. — [4]) Daselbst, S. 2104. — [5]) Daselbst, S. 2791. — [6]) Daselbst, S. 2495. — [7]) Daselbst, S. 1516. — [8]) Bull. soc. chim. 17, 859. — [9]) Ann. Chem. 295, 129. — [10]) Ber. 30, 2011. — [11]) Ann. Chem. 297, 246. — [12]) Daselbst, S. 256. — [13]) Daselbst, S. 266. — [14]) Daselbst 298, 6, 7, 12. — [15]) Daselbst, S. 21. — [16]) Daselbst, S. 30. — [17]) Daselbst, S. 38. — [18]) Daselbst, S. 42. — [19]) Daselbst, S. 46. — [20]) Ber. 30, 1194.

Digitized by Google

Oxytriazolderivate aus Benzoylphenylsemicarbazid und Aldehyden. G. Young u. H. Annable [1]).

Phenylurazol aus Phenylhydrazidoxalacetylhydroxamsäure. J. Thiele u. K. Schleufsner [2]).

Sprengung des Diphenyldihydrotriazols. A. Pinner [3]).

Phenylamidotriazol ist im Gegensatz zum Amidophenyl*oso*-triazol durch Salzsäure kaum spaltbar. J. Thiele u. K. Schleufsner [4]).

Isopropylphenyltetrazol aus Cymenylhydrazidin und salpetriger Säure. J. Colman [5]).

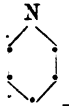
Phenyltetrazol aus Benzoylbenzenylhydrazidin und salpetriger Säure. A. Pinner [6]). Diphenyltetrazol analog [7]).

Tolyltetrazol aus Tolenylhydrazidin [8]). Spaltung ebenda. — Furyltetrazol [9]). — Naphtyltetrazol [10]). — Nitrophenyltetrazol [11]) Dinitrophenyltetrazol [12]). A. Pinner.

Tetrazolsäurederivate, Uebergang in einen Sechsring. W. Lossen u. F. Statius [13]).

Diphenyltetrazol aus Guanazylbenzol. E. Wedekind [14]).

Tetrazoliumhydroxyde aus Formazyl-cyan-, -methyl-, -phenylketon. Derselbe [15]).



Pyridinderivate aus β-Amidocrotonsäureester. J. N. Collie [16]).

Dihydrodiacetyllutidin aus Methylendiacetylaceton und Ammoniak. M. Scholtz [17]).

Diacetyllutidin aus Methenylbisacetylaceton und Ammoniak. L. Claisen [18]).

Lutidindicarbonsäureäther aus Methenylbisacetessigäther und Ammoniak. Derselbe [19]).

Aethoxyloxypyridindicarbonsäureäther aus Aethoxylcumalindicarbonsäureäther. Derselbe [20]).

Triacetonhydroxylamin aus Phoron und Hydroxylamin. C. Harries u. F. Lehmann [21]).

---

[1]) Chem. Soc. J. 71, 205. — [2]) Ann. Chem. 295, 136. — [3]) Daselbst 297, 269. — [4]) Daselbst 295, 134. — [5]) Ber. 30, 2010. — [6]) Ann. Chem. 297, 248. — [7]) Daselbst, S. 255. — [8]) Daselbst 298, 8. — [9]) Daselbst, S. 28. — [10]) Daselbst, S. 38. — [11]) Daselbst, S. 50. — [12]) Daselbst, S. 52. — [13]) Daselbst, S. 99. — [14]) Ber. 30, 450. — [15]) Daselbst, S. 2994. — [16]) Chem. Soc. J. 71, 299—311. — [17]) Ber. 30, 2297. — [18]) Ann. Chem. 297, 71. — [19]) Daselbst, S. 39. — [20]) Daselbst, S. 87. — [21]) Ber. 30, 2729, 2735.

Digitized by Google

Tetrahydropyridinderivat (?) aus Phenylacetbuttersäureamid. D. Vorländer[1]).

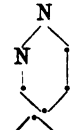
Dihydrophenyldimethyldicyanpyridin aus Benzylidendiamidocrotonsäurenitril. E. Mohr[2]). Analog das Methoxy-, Piperonylidenderivat[3]). Ferner o-Oxyphenyl[4]).

Discussion der Spaltung von Piperidinammoniumbasen. M. Mugdan[5]).

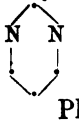
Anil der Iso-Trimethylglutaconsäure. W. H. Perkin und J. F. Thorpe[6]).

Hydroxylaminderivat aus Phoron. C. Harries und F. Lehmann[7]).

Uranilcarbonsäureäthylester aus Harnstoff, Oxalessigester. R. Müller[8]). Analoges aus Phenylharnstoff: Spaltungen.



Aus dem Hydrazon des Methylheptenons. A. Verley[9]). Analoges l. c.[10]).

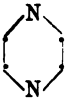


Phenylpyrimidoncarbonsäureäther aus Dicarboxylglutaconsäureester und Benzamidin. S. Ruhemann[11]).

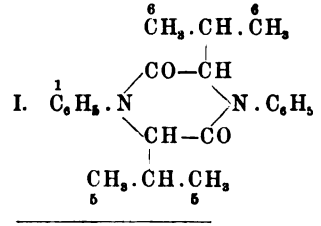
Phenylpyrimidonmonocarbonsäureester aus Dicarboxyglutaconsäureester und Benzamidoxim. C. Wolf[12]).

Trimethylen-p-tolylharnstoff aus p-Toluidopropylharnstoff. M. Fränkel[13]). Analog der Thioharnstoff.

Uracilcarbonsäureester aus Oxalessigester und Harnstoff. R. Müller[14]).



Tetramethylpiperazin aus Dimethylamin und Aethylenbromid. M. Freund[15]).

I. 

C. A. Bischoff[16]) zeigte, dafs der Piperazinringschlufs ausbleibt, wenn man aus α-Bromisovaleriansäureanilid das Gebilde (I.) erzeugen will. Es scheint also auch hier, wie so oft beobachtet, die Position 1 (Phenyl) zu 5 bezw. 6 (Methyle) Collisionen zu veranlassen.

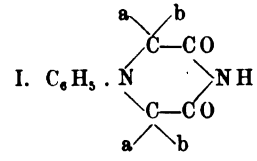
[1]) Ann. Chem. **294**, 267, 329. — [2]) J. pr. Chem. **56**, 127. — [3]) Daselbst, S. 132, 134. — [4]) Daselbst, S. 138. — [5]) Ann. Chem. **298**, 131. — [6]) Chem. Soc. J. **71**, 1186. — [7]) Ber. **30**, 231. — [8]) J. pr. Chem. **56**, 488. — [9]) Bull. soc. chim. **17**, 178. — [10]) Daselbst, S. 191. — [11]) Ber. **30**, 821. — [12]) Daselbst, S. 1565. — [13]) Daselbst, S. 2500. — [14]) J. pr. Chem. **55**, 506. — [15]) Ber. **30**, 1385. — [16]) Daselbst, S. 2319.

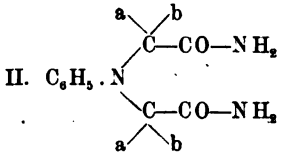
Digitized by Google

α,β-Diphenyl-γ,δ-dihydropyrazin aus Aethylendiamin und Benzoin. A. Einhorn und B. S. Bull[1]).

m-Ditolylpiperazin aus m-Toluidin und Aethylenbromid. F. E. Francis[2]).

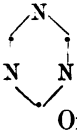
C. A. Bischoff[3]) wies nach, dafs nur im Falle a und b = H die Ringbildung des Sohemas (I.):



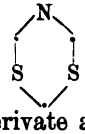


erfolgt, dafs aber, sobald a oder gar a und b durch Methyle vertreten werden, die Ringbildung und ebenso die Disubstitution zu II. ausbleibt, was völlig übereinstimmt mit den aus der dynamischen Hypothese für Kohlenstoffketten abgeleiteten Collisionen, denn a zu a und b zu b stehen in den „kritischen Positionen 1 zu 5".

A. Einhorn[4]) giebt eine Uebersicht der durch Säuren spaltbaren und der nicht spaltbaren Ringe mit zwei Stickstoffatomen. Erstere Kategorie umfafst den Typus I., letztere die Typen II. und III.:



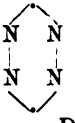
Trimethyltrimethylentetramin. Ueberführung in:



durch Schwefelwasserstoff. M. Délépine[5]).

Oxypyrimidin- und Kyanidinderivate aus Cumenylamidin. Ph. Flatow[6]).

Methyldioxytriazin aus Acetylharnstoff und Urethan. A. Ostrogovich[7]).



Diphenyltetrazine aus Chloroform und Phenyl(tolyl)hydrazin. S. Ruhemann[8]).

Diphenyltetrazolin aus Formylphenylhydrazin. E. Bamberger[9]).

---

[1]) Ann. Chem. 295, 219. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 427. — [3]) Ber. 30, 2310—2315. — [4]) Ann. Chem. 295, 199. — [5]) Ann. chim. phys. 9, 121. — [6]) Ber. 30, 2007—2009. — [7]) Gazz. chim. ital. 27, II, 417. — [8]) Ber. 30, 2869. — [9]) Daselbst, S. 1263.

Digitized by Google

Diisopropylphenyltetrazin aus Dicumenylhydrazidin. J. Colman [1]).

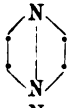
Diphenyldihydrotetrazin aus Dibenzenylhydrazidin [2]). Sprengung durch Oxydation [3]). A. Pinner.

Ditolylmethylkyanidin aus Acetyltolenylamidin [4]). — Ditolyldihydrotetrazin [4]); Ueberführung in den Fünfring: Ditolyltriazol, in Ditolyldiazoxol. — Ditolyltetrazin [4]). — Dibenzyldihydrotetrazin [5]). — Dioxybenzyldihydrotetrazin [6]). — Difuryldihydrotetrazin [7]). — Dinaphtyldihydrotetrazin [8]). — Dinitrophenyldihydrotetrazin [9]). Derselbe.

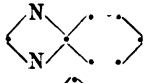
p-Diketohexatetrazin aus Hydrazin und Hydrazodicarbamid. A. Purgotti [10]).

Glyoxazolderivate. H. Causse [11]).

Diphenylglyoxazol aus Phenylhydrazin und Glyoxal. Derselbe [12]).

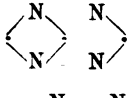


Dimethylpyrazin durch Elektrolyse von Isonitrosoaceton. F. B. Ahrens und G. Meifsner [13]).

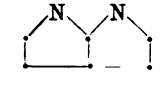


Chinonharnstoffproducte. S. Grimaldi [14]).

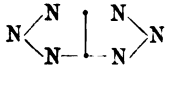
Anhydrid der Aethenyldianthranilsäure aus Acetanthranilsäure. Homologes Derivat. M. Kowalski und St. Niementowski [15]).



Annahme dieses Systems für das stabile β-Triäthylidendiphenylhydrazin. H. Causse [16]). Analog das Tribenzylidenderivat [17]).



(?) Ketodiimid, Ketoanil-(tolyl-, naphtyl-)imid, Ketoimidphenylhydrazid, Ketobisphenylhydrazid der β-Acetylglutarsäure. W. O. Emery [18]).



Phenylosotriazolazimid aus diazotirtem Diamidophenylosotriazol. J. Thiele u. K. Schleufsner [19]). Sprengung durch Säuren (l. c.).

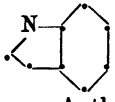
---

[1]) Ber. 30, 2011. — [2]) Ann. Chem. 297, 258. — [3]) Daselbst, S. 265. — [4]) Daselbst 298, 9, 13, 17. — [5]) Daselbst, S. 22. — [6]) Daselbst, S. 25. — [7]) Daselbst, S. 31. — [8]) Daselbst, S. 43. — [9]) Daselbst, S. 52. — [10]) Gazz. chim. ital. 27, II, 61. — [11]) Compt. rend. 124, 1031. — [12]) Bull. soc. chim. 17, 551. — [13]) Ber. 30, 532. — [14]) Gazz. chim. ital. 27, I, 240. — [15]) Ber. 30, 1187 ff. — [16]) Bull. soc. chim. 7, 249. — [17]) Daselbst, S. 481. — [18]) Ann. Chem. 295, 99, 101. — [19]) Daselbst, S. 132.

Digitized by Google

Phenylosotriazolacetylazimid aus Diazoacetamidophenylosotriazolchlorid und Natriumacetat (l. c.). Sprengung (l. c.).

p-Aminotrimethylpiperidinoesothioharnstoff aus dem Thiocarbaminat der Base mit Quecksilberchlorid. C. Harries[1]).



Indol aus Ketodihydrobenzo-p-thiazin mit Kupferzinkstaub. O. Unger und G. Graff[2]).

Aethylindolcarbamine aus Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure. A. Michaelis[3]). Analog das Propyl-, Isopropyl- und Isoamylderivat. Spaltung des Aethylpseudoisatins[4]).

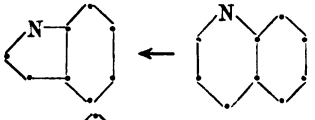
Indolinone aus Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Phenylacetylhydraziden. K. Brunner[5]).

Dimethylindolinon aus Isobutyrylphenylhydrazid. Derselbe[6]).

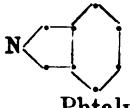
Isatin aus o-Nitrophenylacetaldehyd. A. Reifsert[7]).

Indol- und N-Oxindolcarbonsäure aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure[8]). Methylirte Derivate[8]).

Pseudoindoxylcarbonsäure aus o-Nitrobenzoylcyanbenzol (?). A. Walther u. P. G. Schickler[9]).

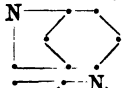


Uebergang des Doppelsechsringes in den Fünfsechsring. G. Ciamician[10]) u. A. Piccinini[11]) und G. Plancher[12]).

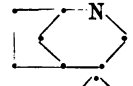


Azohemipinsäureimid. A. Claus und F. Predari[13]).

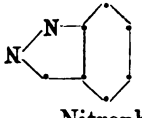
Phtalylbromphenetidin. A. Piutti[14]).



Discussion dieser Combination für die Tropingruppe. R. Willstätter[15]).



Dihydrocampholenimid aus Isoaminocamphen. F. Tiemann[16]).



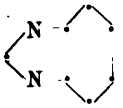
Phenylisindazol aus Salicylphenylhydrazon. H. Causse[17]).

Nitrophenylindazolon aus Nitrophenylhydrazidobenzoësäureäthylester. H. Rupe[18]).

---

[1]) Ann. Chem. 294, 348, 362. — [2]) Ber. 30, 2393. — [3]) Daselbst, S. 2811. — [4]) Daselbst, S. 2813. — [5]) Monatsh. Chem. 18, 527—549. — [6]) Daselbst, S. 95. — [7]) Ber. 30, 1033. — [8]) Daselbst, S. 1035, 1050. — [9]) J. pr. Chem. 55, 328. — [10]) Gazz. chim. ital. 27, I, 88. — [11]) Daselbst, S. 329, 473. — [12]) Daselbst, S. 389. — [13]) J. pr. Chem. 55, 180. — [14]) Ber. 30, 1173. — [15]) Daselbst, S. 732, 2679. — [16]) Daselbst, S. 328. — [17]) Compt. rend. 124, 506. — [18]) Ber. 30, 1100.

Digitized by Google



Anhydroverbindungen aus Ortho-Diaminen, Säureamiden und Estern. St. v. Niementowski [1]).

Anhydrobase aus Tetracetyltetramidobenzol. R. Nietzki und H. Hagenbach [2]). Analoges aus Dinitrodiamidobenzol (l. c.), aus Nitrotriamidobenzol [3]).

Amidobenzenylphenylenamidin aus Nitrobenzoylamidonitrobenzol. Ch. Lauth [4]).

Amidine aus p-Nitrobenzoylchlorid und o-Diaminen. F. Muttelet [5]).

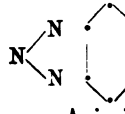
μ-Phenylhexahydrobenzbenzylimidazol aus Hexahydro-o-phenylendiamin und Benzaldehyd. A. Einhorn und B. S. Bull [6]).

Amidobenzimidazol aus o-p-Dinitroacetanilid und aus o-Nitrodiacetyl-m-phenylendiamin. A. Gallinek [7]).

Acetylamidodimethylbenzimidazol aus Diacetyldiamidodimethylanilin und Essigsäureanhydrid. J. Pinnow und M. Wegner [8]).

Dimethylbenzimidazol aus m-Nitrodimethyl-p-toluidin bei der Reduction; aus m-Amidomethyltoluidin und Ameisensäure. J. Pinnow [9]).

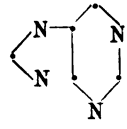
Harnstoffderivat des Hexahydro-o-phenylendiamins. A. Einhorn und B. S. Bull [10]).



Azimid aus Dinitrodiamidobenzol und salpetriger Säure. R. Nietzki u. H. Hagenbach [11]). Analoges aus Nitrotriamidobenzol (l. c.).

Azimidoderivate aus Nitroamidomethylanilin und salpetriger Säure. J. Pinnow und E. Koch [12]).

Diacetylamidobenzolazimid aus p-Diacetyltriamidobenzol und salpetriger Säure. C. Bülow und E. Mann [13]).



Bezifferung des Purinkerns. E. Fischer [14]).

Methylharnsäure aus Harnstoff und Methylisodialursäure. W. v. Loeben [15]).

---

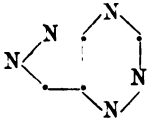
[1]) Ber. 30, 3062—3071. — [2]) Daselbst, S. 541. — [3]) Daselbst, S. 544. — [4]) Bull. soc. chim. 17, 619. — [5]) Daselbst, S. 865, 1026. — [6]) Ann. Chem. 295, 217. — [7]) Ber. 30, 1909. — [8]) Daselbst, S. 3115. — [9]) Daselbst, S. 3121. — [10]) Ann. Chem. 295, 190, 216. — [11]) Ber. 30, 543. — [12]) Daselbst, S. 2850. — [13]) Daselbst, S. 979. — [14]) Daselbst, S. 557. — [15]) Ann. Chem. 298, 182.

Digitized by Google

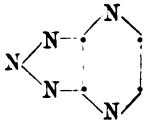
Diäthylbarbitursäure aus Malonsäure und Diäthylharnstoff. K. Sembritzki[1]).

Spaltung des Aethyltheobromins. H. Pommerehne[2]).

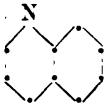
Sprengung des Theobrominringes. E. Fischer u. F. Frank[3]).



Pyrazolidonderivate aus Diketochloriden und Phenylhydrazin. Th. Zincke[4]).

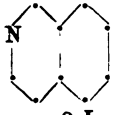


Chinoxalinderivat aus Benzil und Diamidophenylosotriazol. J. Thiele und K. Schleufsner[5]).



Chinaldindicarbonsäure aus Anilpyrotraubensäure. Analoge Toluidinderivate. L. Simon[6]).

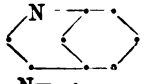
Methyl-, Dimethyl-, Phenyl-, Diphenylcinchoninsäure, Chinolindicarbonsäure, Chinaldincarbonsäure aus Isatinsäure und Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon, Phenylbenzylketon, Brenztraubensäure, Acetessigester. — Methylcinchoninsäure aus p-Methylisatinsäure und Aceton. W. Pfitzinger[7]). Spaltungen daselbst.



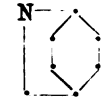
Methylisochinoline aus Methylbenzaldehyden und Amidoacetal. C. Pomeranz[8]). Analog Chlor- und Phenylisochinolin.

3-Isopropyl- und 3-Butylcyanisocarbostyril aus o-Cyanbenzylcyanid und Isobutter- bezw. Valeriansäureanhydrid. J. N. Lehmkuhl[9]).

Spaltung durch Wasserstoffsuperoxyd, Ringschlufs aus dem Spaltkörper mittelst Natriumbisulfit. E. Maafs und R. Wolffenstein[10]).



Granatinbasenconstitution. W. Willstätter[11]).



Anhydro-p-aminobenzyl(m-tolyl)alkohol aus Anhydroformaldehydanilin. Kalle u. Co., Biebrich[12]).

---

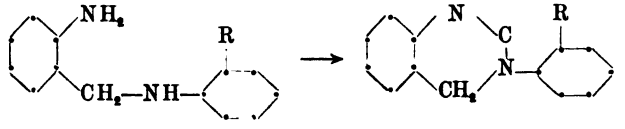
[1]) Ber. 30, 1814. — [2]) Arch. Pharm. 235, 492. — [3]) Ber. 30, 2605. — [4]) Ann. Chem. 296, 158. — [5]) Daselbst 295, 131. — [6]) Ann. chim. phys. 9, 443. — [7]) J. pr. Chem. 56, 283—322. — [8]) Monatsh. Chem. 18, 1. — [9]) Ber. 30, 889. — [10]) Daselbst, S. 2190. — [11]) Daselbst, S. 2697. — [12]) D. R.-P. Nr. 95184.

Digitized by Google

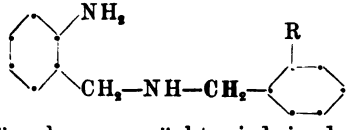
Condensationsproduct aus Methoxyphtalonsäure und Phenylhydrazin. P. Fritsch [1]).

Azoopiansäurephenylhydrazid. A. Claus und J. Predari [2]).

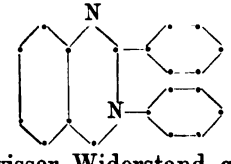
M. Busch. Zur Kenntnifs der o-Amidobenzylamine. IV [3]). — Die Verhinderung, welche der Orthosubstituent R dem Ringschlufs entgegensetzt, ist

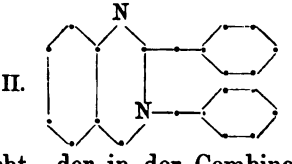


eine sterische, wie bei den Veresterungen von V. Meyer. In beiden Fällen wird der o-Substituent unwirksam, wenn derselbe durch Zwischentritt eines Gliedes, z. B. Methylen:

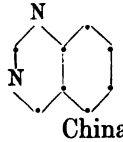


mehr aus der Sphäre herausgerückt wird, in der sich die Reaction vollzieht. Der Unterschied zwischen dem phenylirten und dem benzylirten Amidobenzylamin mufs daher auch sterisch erklärt werden, indem durch die *directe* Verkettung eines Benzolrestes mit dem Seitenstickstoff eine derartige Raumerfüllung stattfindet, dafs sich gegen die Bildung des Complexes I:





ein gewisser Widerstand geltend macht, der in der Combination II. nicht mehr vorhanden ist.



Chinazolinderivate aus o-Amidophenyltolylcarbinol bezw. -keton. H. Kippenberg [4]).

Chinazolinderivate aus Phenyl(tolyl)isocyanat und Methylanthranilsäure. Analoge aus Methyl-(allyl-, phenyl-)senföl. G. Fortmann [5]).

---

[1]) Ann. Chem. **296**, 360. — [2]) J. pr. Chem. **55**, 179. — [3]) Daselbst, S. 357—375. — [4]) Ber. **30**, 1134. — [5]) J. pr. Chem. **55**, 130 f.

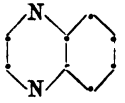
Digitized by Google

Phenylketotetrahydrochinazolin aus o-Phenylureïdobenzyldiphenylharnstoff. Analog das Tolylderivat. C. Paal und B. Hildenbrand[1]).

Anilidochinazolinverbindungen aus Carbodiphenylimid. H. N. Mc. Coy[2]).

Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin aus Diamidodibenzylamin und Schwefelkohlenstoff. M. Busch[3]). Analoger Ringschluſs mit Form-, Benz-, Salicyl-, p-Oxybenzaldehyd (l. c.).

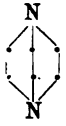
Ketothiotetrahydrochinazolin aus Rhodankalium und Anthranilsäureesterchlorhydrat. H. Rupe[4]).



B-Hexahydro-α,β-diphenylchinoxalin aus Hexahydro-o-phenylendiamin und Benzil oder Benzoïn. A. Einhorn und B. S. Bull[5]).

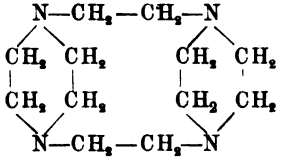
Dioxychinazoline aus Oxaläther und aromatischen Amidokörpern. R. Meyer[6]).

Diamidodiphenylchinoxalin aus Benzil und Tetramidobenzol. R. Nietzki und H. Hagenbach[7]). Analog Diamidodimethylchinoxalin (l. c.).

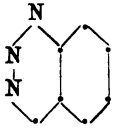


Gegen die Annahme dieser Parabindung von Harries[8]) wendet sich A. Ladenburg[9]).

Das Triäthylendiamin, welches nach A. W. Hofmann unter den Producten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Ammoniak auftreten soll, existirt nicht. Es entsteht stets das Polymere:



C. Harries[10]).

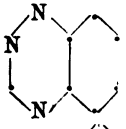


Phentriazinderivat aus Diamidodibenzylamin und salpetriger Säure. M. Busch[11]).

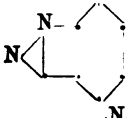
---

[1]) J. pr. Chem. 55, 247 ff. — [2]) Ber. 30, 1682—1693. — [3]) J. pr. Chem. 55, 362—370. — [4]) Ber. 30, 1098. — [5]) Ann. Chem. 295, 217. — [6]) Ber. 30, 768. — [7]) Daselbst, S. 541. — [8]) Ann. Chem. 294, 336. — [9]) Ber. 30, 1587. — [10]) Ann. Chem. 294, 350. — [11]) J. pr. Chem. 55, 367.

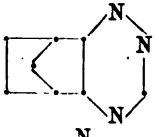
Digitized by Google



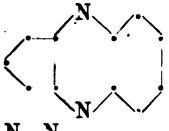
Triazinderivate aus Chrysoidin und Benzaldehyden; aus o-Amidoazotoluol. E. Nölting u. F. Wegelin[1]).



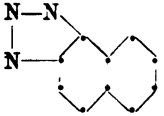
Indazol und Isindazolconstitution. H. Caufse[2]).



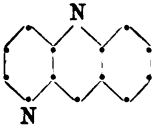
Anhydrid des Oxycamphersemicarbazon. O. Manasse[3]).



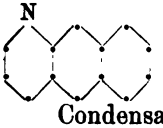
Tolazinderivat aus o-Toluylendiamin und Diketopentamethylentricarbonsäureester. W. Wislicenus und A. Schwanhäuser[4]).



Azimid aus o-Diamido-β-naphtohydrochinon und Salpeter- bezw. salpetriger Säure. Th. Zincke und H. Noack[5]).



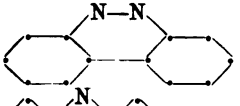
Acridinderivat aus Methylenbishydroresorcin und Ammoniak. D. Vorländer und F. Kalkow[6]).



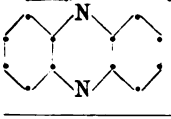
Methylcinchoninsäure aus β-Naphtylamin und Brenztraubensäure. L. Simon[7]).

Condensationsproduct aus $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure und Paraldehyd (Acetaldehyd, Aldol). E. Fröhlich[8]).

Erfolgloser Versuch zur Ringschliefsung. D. Vorländer[9]).



Chinonanilide der Cörulignongruppe. C. Liebermann und J. Flatau[10]).

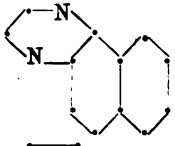


Azinfarbstoffe aus Tetramethyldiamidobenzidin. E. Nölting und E. Fourneaux[11]).

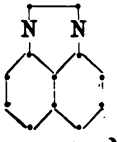
---

[1]) Ber. 30, 2595, 2604. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 318. — [3]) Ber. 30, 668. — [4]) Ann. Chem. 297, 110. — [5]) Daselbst 295, 10, 25. — [6]) Ber. 30, 1803. — [7]) Ann. chim. phys. 9, 480. — [8]) D. R.-P. Nr. 93695. — [9]) Ann. Chem. 294, 258. — [10]) Ber. 30, 237. — [11]) Daselbst, S. 2945.

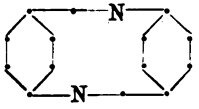
Digitized by Google



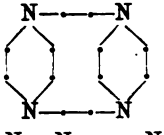
Naphtylenoxamid aus 1,2-Naphtylendiamin und Oxaläther. R. Meyer und W. Müller[1]).



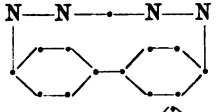
Oxydihydronaphtochinoxalin aus 1,8-Naphtylendiamin und Oxaläther. Dieselben[2]).



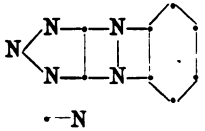
[?] Condensationsproduct aus p-Amidobenzaldehyd. R. Walther und O. Kausch[3]).



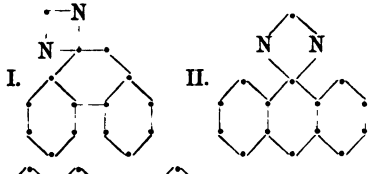
Hexaäthylentetramin aus Ammoniak und Aethylenbromid. C. Harries[4]).



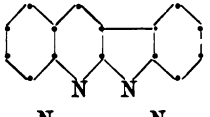
Cykloformazylameisensäureester aus Diazobenzolchlorid und Acetessigester. E. Wedekind[5]).



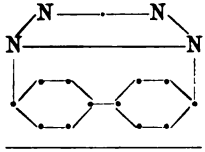
Azinartiger Farbstoff aus Diamidophenylosotriazol und Eisenchlorid. J. Thiele und K. Schleufsner[6]).



Harnstoffderivat des Phenanthrenchinons (I). S. Grimaldi[7]), des Anthrachinons (II). Derselbe[8]).



Chinindolin aus o-Dinitrodibenzylcarbonsäure. S. Gabriel und G. Eschenbach[9]).

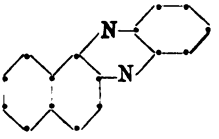


Cyklodiphenyltetrazoliumderivat aus Cykloformazylameisensäureester bei der Oxydation. Sprengung bei der Reduction. E. Wedekind[10]).

---

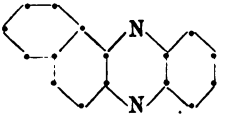
[1]) Ber. 30, 772. — [2]) Daselbst, S. 777. — [3]) J. pr. Chem. 56, 102. — [4]) Ann. Chem. 294, 350. — [5]) Daselbst 295, 327. — [6]) Daselbst, S. 130. — [7]) Gazz. chim. ital. 27, I, 229. — [8]) Daselbst, S. 242. — [9]) Ber. 30, 3022. — [10]) Ann. Chem. 295, 328.

Digitized by Google

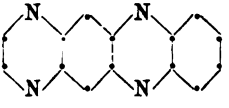


Dichlorketonaphtazarin aus o-Phenylendiamin und dem Triketochlorid des Oxy-o-naphtochinons. Th. Zincke und H. Noack[1]).

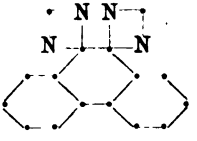
Phenylhydroxynaphtophenazin aus o-Phenylendiamin und Phenylhydroxynaphtochinon. J. Volhard[2]).



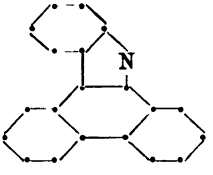
Nitrorosindulinchlorid aus Nitroaminodiphenylamin und Oxynaphtochinonimid. F. Kehrmann und O. Feder[3]).



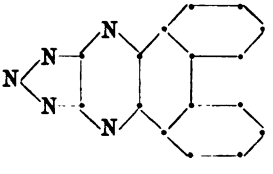
Fluorindinartiger Körper aus Aposafranin und Aethylendiamin. O. Fischer u. C. Giesen[4]).



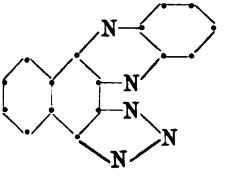
Phenanthrenchinonthioharnstoffproduct. S. Grimaldi[5]).



Diphenylenindol aus Phenanthren und Phenylhydrazin. F. R. Japp und A. Findlay[6]).



Chinoxalinderivat aus Phenanthrenchinon und Diamidophenylosotriazol. J. Thiele und K. Schleufsner[7]).

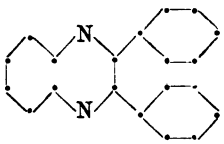


Phenazin aus o-Phenylendiamin und Azimido-β-naphtochinon. Th. Zincke u. H. Noack[8]).

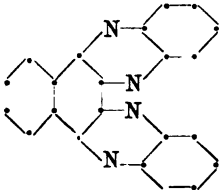
---

[1]) Ann. Chem. 295, 8, 20, 21. — [2]) Daselbst 296, 27. — [3]) Ber. 30, 2637. — [4]) Daselbst, S. 2493. — [5]) Gazz. chim. ital. 27, I, 246. — [6]) Chem. Soc. J. 71, 1117. — [7]) Ann. Chem. 295, 131. — [8]) Daselbst, S. 10, 26.

Digitized by Google



B-Tetrahydro-α,β-phenanthro-n-dihydrochinoxalin aus Phenanthrenchinon und Hexahydro-o-phenylendiamin. A. Einhorn u. B. S. Bull[1]).



Naphtodiphenazin aus o-Phenylendiamin und Diketonaphtophenazin. Th. Zincke und H. Noack[2]).

5. **Ringglieder: C, O, N.**

Aldoximalkylderivate. W. R. Dunstan u. E. Goulding[3]).

N-Benzylaldoxime der Fettreihe. E. Beckmann u. B. Götze[4]).

β-o-Nitrobenzylisobenzaldoxim aus Synbenzaldoxim und Nitrobenzylchlorid. C. Kjellin und K. G. Kuylenstjerna[5]).

Propyl- und Isopropyl-m-nitroisobenzaldoxim aus m-Nitrobenzsynaldoxim. C. Kjellin[6]).

Umlagerungen der Isoaldoximäther. C. Neubauer[7]).

o-Nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxim. C. Paal u. H. Poller[8]).

Constitutionsdiscussion und -begründung für Glyoxim-N-phenyläther. Spaltungen. H. v. Pechmann[9]).

Glyoxim-N-phenyläther aus Diazoanthren und Nitrosobenzol. Spaltungen. Synthese aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Derselbe[10]).

Furfurophenylazoxim aus Furfurol und Phenylhydroxylamin, analog mit o- und p-Tolylhydroxylamin. R. Ehrhardt[11]).

Aminobernsteinsaure Amine. P. Walden und O. Lutz[12]).

Aethylbetaïn aus Triäthylacetaldehydammoniumchlorid. R. Störmer und F. Prall[13]). Analog Propylbetaïn.

Beitrag zur Kenntnifs der Isoxazolone. P. Rabe[14]). Vergl. S. Ruhemann[15]).

Discussion des Verhältnisses von Isoxazolen zu Pyroxolon. L. Claisen[16]).

---

[1]) Ann. Chem. 295, 219. — [2]) Daselbst, S. 22. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 573. — [4]) J. pr. Chem. 56, 74—93. — [5]) Ber. 30, 507. — [6]) Daselbst, S. 1891. — [7]) Ann. Chem. 298, 187—201. — [8]) Ber. 30, 59. — [9]) Daselbst, S. 2871. — [10]) Daselbst, S. 2463. — [11]) Daselbst, S. 2017. — [12]) Daselbst, S. 2796. — [13]) Daselbst, S. 1508. — [14]) Daselbst, S. 1614. — [15]) Daselbst, S. 2031. — [16]) Daselbst, S. 1481.

Digitized by Google

Isoxalinderivate aus Glyoxal, den homologen 1,2- und 1,3-Ketoaldehyden bei der Oximirung. R. Scholl u. M. Baumann[1]).

Methylisoxazolonderivate aus Acetessigester, Aldehyden und Aceton. R. Schiff und M. Betti[2]).

Isooxazolone aus Oximaniliden und Natronlauge. R. Schiff und G. Viciani[3]); vgl. G. Minuni[4]).

Isoxazolone aus Chlor-, Benzylacetessigesteroxim. R. Schiff und G. Viciani[5]).

Benzylphenylisoxazolon aus Diphenylacetessigesteroxim. J. Volhard[6]).

Diphenylisoxazolonimid aus Cyandesoxybenzoïnoxim. R. Walther und P. G. Schickler[7]). Analog Methyl- und Propylphenylproduct aus Hydroxylamin und Acetobenzylcyanid[8]) bezw. Butenylbenzylcyanid[9]).

Isoxazolon-β-carbonsäureäther aus Aethoxymethylenmalonsäureäther und Hydroxylamin. L. Claisen[10]).

Benzylisoxazoloncarbonester aus Phenacetylmalonester und Hydroxylamin. H. Metzner[11]).

Oxazol des Acetylmethylheptenons. P. Barbier u. G. Leser[12]).

N-Methyloxazolin aus Bromäthylaminbromhydrat und Essigsäureanhydrid. S. Gabriel und G. Eschenbach[13]).

Pyroxoloncarbonsäureäthylester aus Dicarboxyglutaconsäureester und Hydroxylamin. S. Ruhemann[14]).

Aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylaminchlorhydrat. M. Z. Jovitschitsch[15]).

Aminobernsteinsäure. Constitutionsbegründung. P. Walden und O. Lutz[16]).

Spaltung des Oxäthylcarbaminsäureanhydrids durch Anilin. S. Gabriel und G. Eschenbach[17]).

Diphenyldiazoxol aus Benzoylbenzenylhydrazidin, aus Dibenzenylhydrazidin, aus Diphenyldihydrotetrazin[18]). A. Pinner[19]).

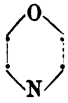
Ditolyldiazoxol aus Ditolyldihydrotetrazin. Derselbe[20]).

---

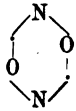
[1]) Ber. 30, 1287—1313. — [2]) Daselbst, S. 1337. — [3]) Gazz. chim. ital. 27, II, 70. — [4]) Daselbst, S. 263. — [5]) Ber. 30, 1159—1166. — [6]) Ann. Chem. 296, 4. — [7]) J. pr. Chem. 55, 313. — [8]) Daselbst, S. 344. — [9]) Daselbst, S. 346. — [10]) Ann. Chem. 297, 84. — [11]) Ann. Chem. 298, 379. — [12]) Bull. soc. chim. 17, 749. — [13]) Ber. 30, 2495. — [14]) Daselbst, S. 1085. — [15]) Daselbst, S. 2421. — [16]) Daselbst, S. 2796. — [17]) Daselbst, S. 2495. — [18]) Ann. Chem. 297, 261, 263. — [19]) Daselbst, S. 247, 283. — [20]) Daselbst 298, 15.

Digitized by Google

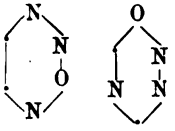
μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpentoxazolin aus Bromhexylamin und Benzoylchlorid. M. Kohan [1]).



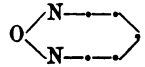
Morpholine aus Dioxäthylaminen. L. Knorr [2]).



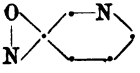
Discussion dieses Systems für Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester. W. Beckh [3]).



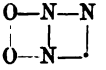
Isotriazoxolderivate und Triazoxolderivate aus Glyoximhyperoxyden mit Ammoniak bezw. primären Aminen. Spaltungen bei der Reduction. Umlagerung ersterer in letztere. J. Böseken [4]).



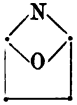
Triacetondihydroxylaminanhydrid aus Triacetondihydroxylamin und Alkali. C. Harries und F. Lehmann [5]).



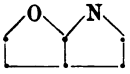
Nitrobarbitursäure. A. F. Hollemann [6]).



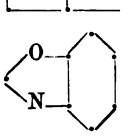
Aus Anilinooximessigsäureester und salpetriger Säure. M. Z. Jovitschitsch [7]).



Discussion dieser Combination für Dibenzoylcinnamenimid und Dibenzoylstilbenimid. F. R. Japp und A. Tingle [8]).



Ketolactonanil, Ketolacton-α-äthylphenylhydrazidanhydrid der β-Acetylglutarsäure. W. O. Emery [9]).



Anhydrokörper aus Amidoorcin mit Benzoylchlorid. F. Henrich [10]).

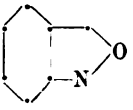
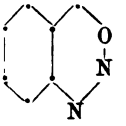
Aus Nitrosotriäthylphloroglucin. H. Weidel u. J. Pollak [11]).

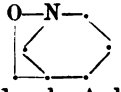
Carbonyl-m-diamidosalicylsäure aus Phosgen und Nitroamidosalicylsäure. H. G. Weifs [12]).

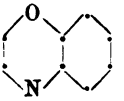
---

[1]) Ber. 30, 1319. — [2]) D. R.-P. Nr. 95854. — [3]) Ber. 30, 153. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 297—353. — [5]) Ber. 30, 2733. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 171. — [7]) Ber. 30, 2426—2431. — [8]) Chem. Soc. J. 71, 1140. — [9]) Ann. Chem. 295, 101. — [10]) Ber. 30, 1104. — [11]) Monatsh. Chem. 18, 354. — [12]) D. R.-P. Nr. 90206.

Digitized by Google

 und  Discussion dieser Systeme für das Condensationsproduct aus o-Diazobenzoësäure und Benzolsulfinsäure. A. Hantzsch und M. Singer[1]).

 Trigonellin = Methylbetaïn der Nicotinsäure aus Nicotinisomethylhydroxyd. A. Pictet und P. Genequand[2]). Die Beständigkeit des Pyridinringes wird durch Anlagerung von CH_3 und OH an den Stickstoff nicht verringert (l. c.).

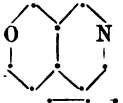
 Phenmorpholine etc. aus o-Oxyäthylamidophenol. L. Knorr[3]).

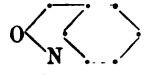
2-Methylphenmorpholin aus o-Nitrophenacetol. R. Störmer und H. Brockerhof[4]).

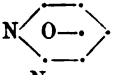
Monomethylphenmorpholon aus o-Aminophenol und α-Brompropionester. Das Dimethylderivat konnte aus Bromisobuttersäure *nicht* erhalten werden. C. A. Bischoff[5]).

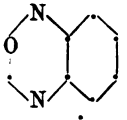
o,p-Diamidophenoxylessigsäureanhydrid. C. C. Howard[6]).

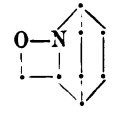
o-Oxyaniloxalessigestersäure aus Oxalessigester und o-Amidophenol. Sprengung durch Natriumalkoholat. W. Wislicenus und W. Beckh[7]).

 (?) Lacton des Oxydihydromerochinens. W. Königs[8]).

 Aethylapophyllensäure aus Jodäthyl und Pyridintricarbonsäurediäthylester. O. Rint[9]).

 Tropinsäureconstitution. R. Willstätter[10]).

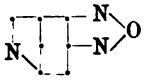
 Carbamat des Hexahydro-o-phenylendiamins. A. Einhorn und B. S. Bull[11]).

 Discussion dieses Systems für Hydroecgonidin. R. Willstätter[12]). Ecgoninconstitution. Derselbe[13]).

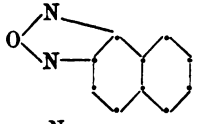
---

[1]) Ber. 30, 317. — [2]) Daselbst, S. 2123. — [3]) D. R.-P. Nr. 95854. — [4]) Ber. 30, 1631. — [5]) Daselbst, S. 2926. — [6]) Daselbst, S. 2106. — [7]) Ann. Chem. 295, 365. — [8]) Ber. 30, 1335. — [9]) Monatsh. Chem. 18, 239. — [10]) Ber. 30, 2679. — [11]) Ann. Chem. 295, 214. — [12]) Ber. 30, 703. — [13]) Daselbst, S. 732.

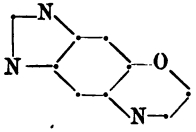
Digitized by Google



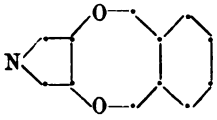
Anhydrid des Triisonitrosotropans. Derselbe[1]).



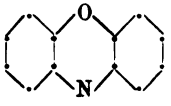
β-Naphtolfurazan aus β-Naphtoldioxim. R. Nietzki und Th. Knapp[2]). Trinitroderivat (l. c.)[3]).



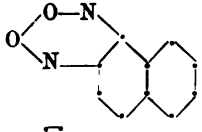
Anhydrid des μ-Methyl-m-Amido-p-Phenoxylessigsäureimidazols. C. C. Howard[4]).



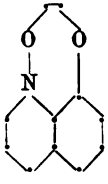
Phtalylmethyltartrimid aus Methyltartrimid und Phtalchlorid. M. Kling[5]).



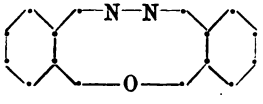
Phenoxazinderivat durch Oxydation von Methylamidoorcin. F. Henrich[6]).



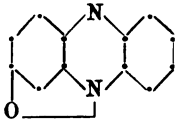
Dinitrosotrinitronaphtol aus β-Naphtoldioxim und Salpetersäure. R. Nietzki u. Th. Knapp[7]).



o-Oxychinolinbetaïn aus o-Oxychinolin, Natrium und Chloressigsäure. O. Nagel[8]).



Anhydrid der Diphtalaldehydhydrazonsäure. S. Gabriel und G. Eschenbach[9]).

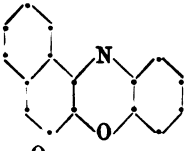


Aposafranon aus Phenylphenazoxim. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff[10]).

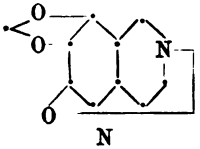
---

[1]) Ber. 30, 2705. — [2]) Daselbst, S. 1120. — [3]) Daselbst, S. 1123. — [4]) Daselbst, S. 2106. — [5]) Daselbst, S. 3041. — [6]) Daselbst, S. 1108. — [7]) Daselbst, S. 1121. — [8]) Monatsh. Chem. 18, 43. — [9]) Ber. 30, 3024. — [10]) Daselbst, S. 2623.

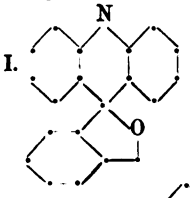
Digitized by Google



Nitrophenonaphtoxazone aus Nitroaminophenolen und Oxynaphtochinon. F. Kehrmann und E. Gauhe[1]).



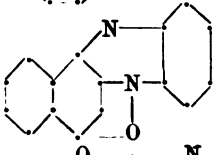
L. Knorr[2]) hält diese von Roser für Bromtarkonin aufgestellte Ringformel in Bezug auf die Stickstoff-Sauerstoffbindung schon aus *räumlichen* Gründen für unmöglich.

I. 

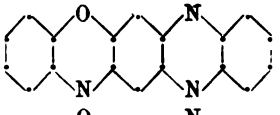
II.

I. Dinitrofluoresceïnderivat. F. Reverdin[3]).

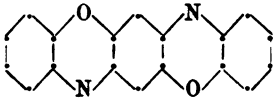
II. Santoninderivat. D. Lo Monaco[4]).



Discussion dieser Combination für Rosindon. O. Fischer und E. Hepp[5]).



Triphenoxazin-N-phenylazin aus o-Aminophenol und Aposafranin. O. Fischer u. C. Giesen[6]).

 [?]

Triphendioxazin und Derivate aus Nitrobenzol und o-Aminophenolderivaten. K. Auwers u. H. Röhrig[7]).

6. Ringglieder: C, S, N.

Aethansulfoimid aus Aethandisulfonsäurechlorid und Ammoniak. E. P. Kohler[8]). Analog das Anil.

Thiohydantoïne aus Thioharnstoff und Citraconsäure. Spaltung. — Analoge mit Dimethylthioharnstoff, Phenylthioharnstoff. Mit Croton-, Zimmt- und Oelsäure tritt der Ringschluſs nicht ein. — Brommaleïnsäure giebt mit Thioharnstoff den Ring, auch Brompropionsäure. R. Andreasch[9]).

Thiohydantoïnderivate aus Chloracetisothycyanat und Basen. Aus Chloracetamid und Thioharnstoffen, aus Brompropion-, -butyrylthiocarbamiden. Spaltung. A. E. Dixon[10]).

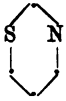
---

[1]) Ber. 30, 2131. — [2]) Daselbst, S. 923. — [3]) Daselbst, S. 333. — [4]) Gazz. chim. ital. 27, II, 95. — [5]) Ber. 30, 1829. — [6]) Daselbst, S. 2493. — [7]) Daselbst, S. 989. — [8]) Amer. Chem. J. 19, 746. — [9]) Monatsh. Chem. 18, 56—94. — [10]) Chem. Soc. J. 71, 617.

Digitized by Google

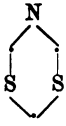
Dieses System entsteht *nicht* aus Aethylendiamin und Schwefeldioxyd. A. Michaelis und P. Gräntz[1]).

Alkylaminoderivate des Thiobiazolins aus Aldehyden und Thiosemicarbaziden. M. Busch und H. Ridder[2]).

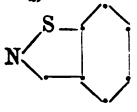


Trimethylpenthiazolinderivate aus Bromhexylamin und Thiobenzamid, Schwefelkohlenstoff. — Hexylen-ψ-thioharnstoffe aus Oxyhexyläthyl und -phenylthioharnstoffen und Salzsäure. M. Kahan[3]).

Trimethylen-p-tolyl-ψ-thioharnstoff aus γ-Jodpropylamin und p-Tolylsenföl. M. Fränkel[4]).

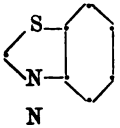


Thialdin aus Trimethyltrimethylentetramin und Schwefelwasserstoff. M. Délépine[5]).

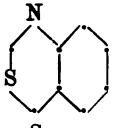


Saccharin aus o-Sulfobenzoësäureester. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[6]).

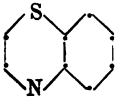
Nitrobenzolsäuresulfimid. J. Remsen und G. W. Gray[7]).



μ-Brommethylbenzothiazol aus o-Aminothiophenol und Bromacetylbromid. O. Unger und G. Graff[8]).



Phenpenthiazole nach Analogie von Gabriel und Posner[9]). H. Kippenberg[10]).



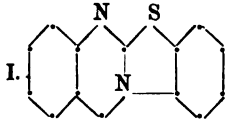
Ketodihydrobenzo-p-thiazin aus Bromessigsäure und Aminothiophenol. Analoges aus ω-Bromacetophenon. O. Unger[11]).

Ketodihydrobenzo-p-thiazin aus Aminothiophenol und Chloressigester. Analoge aus Brompropion-, -butter-, -phenylessigsäure. Sprengung des Ringes durch Kalilauge. Ueberführung durch Kupferzinkstaub in Indol. O. Unger und G. Graff[12]).

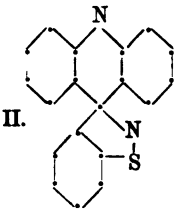
---

[1]) Ber. 30, 1011. — [2]) Daselbst, S. 849. — [3]) Daselbst, S. 1318—1326. — [4]) Daselbst, S. 2509. — [5]) Ann. chim. phys. 9, 121. — [6]) D. R.-P. Nr. 96125. — [7]) Amer. Chem. J. 19, 500. — [8]) Ber. 30, 2399. — [9]) Daselbst 27, 3518, 3523. — [10]) Daselbst 30, 1141—1147. — [11]) Daselbst, S. 607. — [12]) Daselbst, S. 2389—2399.

Digitized by Google

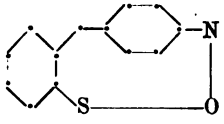


I. Thiazolderivat aus o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin. M. Busch und R. Birk [1]).

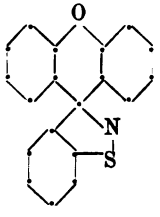


II. Tetraäthyl-m-amidophenolsaccharein. J. Monnet und J. Kötschet [2]).

7. Ringglieder: C, O, S, N.

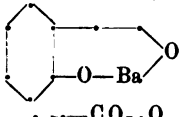


Constitution des Anhydrids der m-Oxybrillantgründisulfosäure. E. und H. Erdmann [3]).

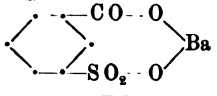


Triacetylproduct aus Saccharin und Resorcin. P. Monnet u. J. Kötschet [4]). Analoge l. c. Vergl. P. Lisley [5]).

8. Ringglieder: C, O (S), Me.

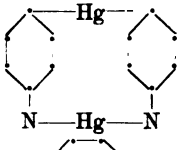


Basisches o-oxydiphenylessigsaures Baryum. A. Bistrzycki und J. Flatau [6]). Analoges Kresylderivat [7]).

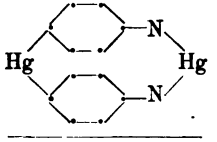


Baryumsalz der m-Sulfobenzoësäure. W. Lossen und F. Fuchs [8]). Methylderivat [9]).

9. Ringglieder: C, N, Me.



p-Quecksilberdiphenylenmercuridiammoniumacetat und Analoge. L. Pesci [10]).



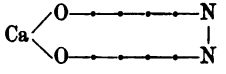
p-Mercuridiphenylendibenzylmercuridiamin und Analoge. L. Prussia [11]).

---

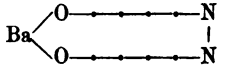
[1]) J. pr. Chem. 55, 371. — [2]) Bull. soc. chim. 17, 697. — [3]) Ann. Chem. 294, 387. — [4]) Bull. soc. chim. 17, 695—701, 1030. — [5]) Daselbst, S. 821. — [6]) Ber. 30, 126. — [7]) Daselbst, S. 129. — [8]) Ann. Chem. 298, 60. — [9]) Daselbst, S. 84. — [10]) Zeitschr. anorg. Chem. 15, 209. — [11]) Gazz. chim. ital. 27, I, 14.

Digitized by Google

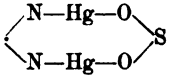
10. Ringglieder: C, O (S), N, Me.



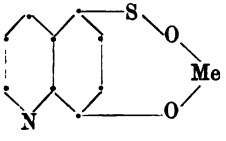
Calciumsalz eines Bernsteinsäurehydroxylaminderivats.



Baryumsalz eines Bernsteinsäurehydroxylaminderivats. S. Tanatar[1]).



Mercuriharnstoffsulfat. G. Ruspaggiari[2]).

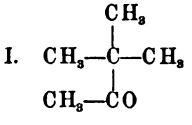


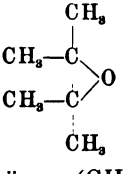
Me = Mg, Ca, Sr, Ba-Salze (basische) des *Loretins* und *Methylloretins*. A. Claus, S. Baumann und A. Kaufmann[3]).

---

2. Umlagerungen.

Das *Pinacolin* (I. oder II.) soll nach M. Delacre[4]) nicht die erste, sondern die zweite Formel besitzen. Dann wäre also nicht von einer Wanderung der Methylgruppe zu sprechen, für die ich in meinem Handbuch der Stereochemie[5]) stereodynamische Gründe discutirt hatte. Nun wies aber C. Pomeranz[6]) nach, dafs die aus der zweiten Formel abzuleitende Säure: Methylisopropyloxyessigsäure, $(CH_3)_2CH.C(CH_3)OH.COOH$, sein müfste. Dies ist nicht der Fall, die auf synthetischem Wege erzeugte Methylisopropyloxyessigsäure ist *verschieden* von der aus Pinacolin resultirenden. Es bleibt mithin die Annahme einer Umlagerung bei der Pinacolinbildung zu Recht bestehen.

I. 

II. 

Durch Spuren von *Brom* werden labile Verbindungen wie *Isocrotonsäure* (Schmelzp. 15,4 bis 15,5°), *Angelica-*, *Maleïnsäure*, in Wasser oder Schwefelkohlenstoff gelöst, bei directem Sonnenlicht in wenigen Minuten fast quantitativ in die stabilen Formen umgelagert. Zerstreutes Tageslicht wirkt bedeutend langsamer, *Jod* auch im Sonnenlicht so gut wie gar nicht. J. Wislicenus[7]).

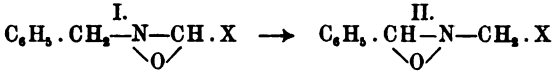
---

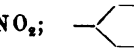
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 324. — [2]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 11. — [3]) J. pr. Chem. **55**, 457—464, 531—541. — [4]) Compt. rend. **122**, 1202; **123**, 245. — [5]) S. 760. — [6]) Monatsh. Chem. **18**, 575. — [7]) Ref.: Chem. Centr. **68**, II, 259.

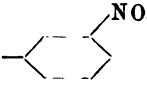
Digitized by Google

W. J. Comstock. Molecular Rearrangement of the Oximes by means of certain metallic salts [1]). — *Benzaldoxim* (anti) giebt mit CuCl eine Verbindung, aus der das Synaldoxim abgeschieden wird. Aehnlich wie CuCl reagirt CuBr und $SbCl_3$. Es wurden ferner untersucht: *Zimmtaldoxim* $(C_9H_8:NOH)_2CuBr$; CuBr-*Oenanthaldoxim*; CuCl-*Acetoxim*; CuBr-*Acetoxim*; CuCl-*Acetophenonoxim*; CuCl-*Benzophenonoxim*.

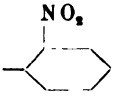
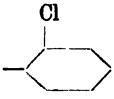
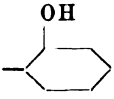
Nach C. Neubauer [2]) gelangt man von dem Typus I. zum Typus II.:

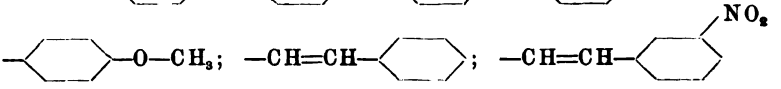


nur, wenn X = ;  (umkehrbar);

 ; $-(CH_2)_5.CH_3$ (?);

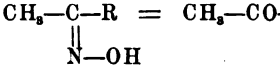
dagegen findet keine Umlagerung statt bei:

X =  ;  ;  ;



Die o-Stellung und die Aethylenbindung erschweren mithin die Umlagerungsfähigkeit, die m- und p-Stellung aber nur, wenn sie von Hydroxyl oder Methoxyl eingenommen sind. Sicherlich würde ein gröfseres Material einen Einfluſs der Substituenten im räumlich dynamischen Sinne erkennen lassen.

C. Harries und F. Hübner [3]) erläutern eingehend den Einfluſs von an *Ringkohlenstoffatomen* sitzenden *Methyl*gruppen auf die Umlagerung der *Oxime*, z. B.:

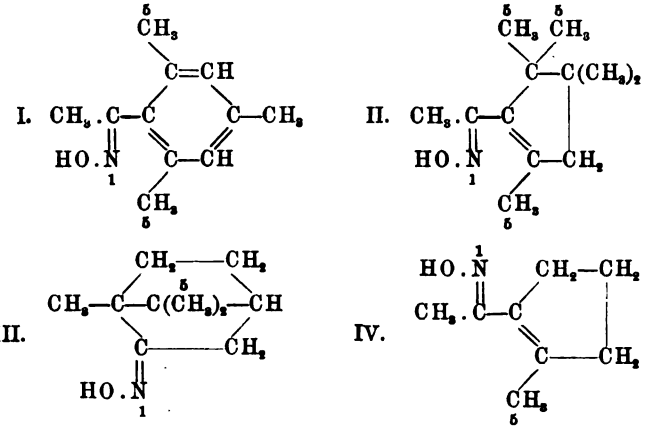


Als Beispiele werden das Derivat des Acetomesitylens (I.), des Desoxymesitylens (II.), des Camphers (III.) angeführt, bei denen die Umlagerungstendenz gröfser ist als z. B. beim Methylcyklopentenäthanoxim (IV.):

---

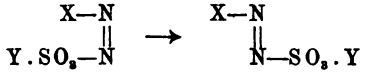
[1]) Amer. Chem. J. **19**, 485—492. — [2]) Ann. Chem. **298**, 199. — [3]) Daselbst **296**, 302.

Digitized by Google



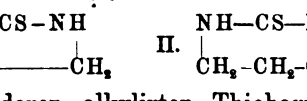
In den Gebilden I. und III. stehen zwei, in II. drei, in IV. dagegen nur *eine* Methylgruppe zum Stickstoff in der kritischen Position 1—5.

Eingehend wurde die Umlagerung (Isomerisation) der *Syndiazosulfonate* in *Anti*:

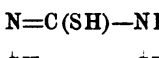


studirt [A. Hantzsch und M. Schmiedel[1])], worauf oben im Abschnitt über „Geometrische Isomerie inactiver Körper" eingegangen wurde. — Analog constituirte *Diazotate* und *Diazosulfonate* verhalten sich manchmal verschieden: o- und p-halogenisirte Syn*diazotate* gehen leicht in die Antiform über, o- und p-halogenisirte Syn*diazosulfonate* nur schwierig. A. Hantzsch und H. Borghaus[2]).

Aethylen- (I.) und *Trimethylen*(II.)*thioharnstoff* können nicht



zu Pseudo-Thioharnstoffen umgelagert werden, wie dies bei dem Thiosinamin und anderen alkylirten Thioharnstoffen mit *offenen* Ketten der Fall ist, d. h. die gezeichneten symmetrischen Gebilde gehen nicht in unsymmetrische über:



E. Schmidt[3]).

[1]) Ber. 30, 73, 83—86. — [2]) Daselbst, S. 89. — [3]) Arch. Pharm. 235, 440.

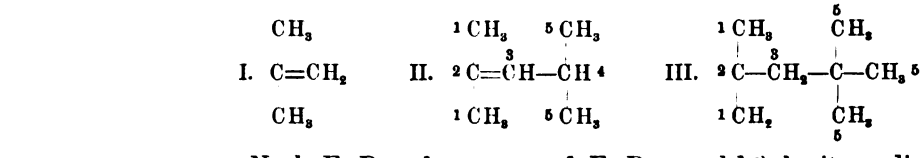
Digitized by Google

Andere Umlagerungen sind oben in den Abschnitten über optische Isomerie (Racemisirungen) und im Abschnitt über geometrische Isometrie sowohl im allgemeinen Theil (Diazoverbindungen) als bei folgenden Körpern erwähnt:

C_4H_7Br, Monobrompseudobutylen.
$C_9H_{18}O$, Dihydroisophorol.
$C_{11}H_{10}O_2$, α-Methylzimmtsäure.
$C_7H_{12}O_4$, sym. Methyläthylbernsteinsäuren.
$C_{11}H_{16}O_4$, Methyleugenolglycole.
$C_8H_{10}O_6$, Oxytrimethyltricarballyllactonsäuren.
$C_8H_{17}ON$, Vinyldiacetonalkamine.
$C_{12}H_{21}ON$, Pentamethylcyklopentenäthanoxime.
$C_{13}H_{17}ON$, Hexahydrobenzophenonoxime.
$C_{18}H_{20}O_2N_2$, Acetessigesterphenylhydrazone.
$C_{15}H_{11}O_4N$, Nitrophenylzimmtsäuren.
$C_{10}H_6ClO_3N$, Phenoxychlormaleïnimid.
$C_{12}H_{13}ClO_3N_2$, Acetessigesterchlorphenylhydrazone.
C_7H_6BrON, p-Brombenzaldoxime.
$C_{10}H_8O_3SN_2$, Naphtalindiazosulfosäuren.

3. Polymerisationen.

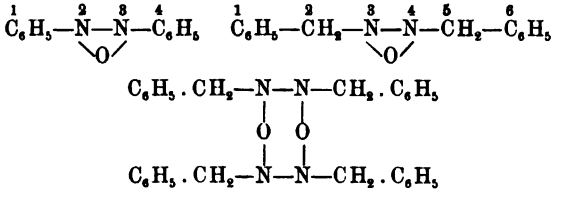
C. A. Bischoff[1]) wies darauf hin, dafs die von J. Kondakow[2]) beobachtete Polymerisation des *Isobutylens* (I.) zum *Octylen* (II.) eine interessante Verification der dynamischen Hypothese zeigt, da das nicht entstehende Isomere III. *gröfsere* Collisionen besitzt als II.:



Nach E. Bamberger und E. Renauld[3]) besitzen die rein aromatischen *Azoxyverbindungen* die einfache, Azoxy*benzyl* die doppelte Molekulargröfse. Es macht daher den Eindruck, als ob die Verlegung der Phenylreste in die Position 1—6 (Collision) die im Azoxyring vorhandene Spannung so verstärkt, dafs der *drei*gliedrige zum *sechs*gliedrigen Ring wird:

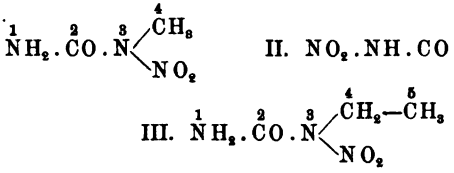
[1]) Jahrb. d. Chem. 6, 153. — [2]) J. pr. Chem. 54, 443—468. — [3]) Ber. 30, 2279.

Digitized by Google



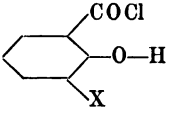
4. Substitutionen.

O. Degner und H. v. Pechmann[1]) machten die sehr merkwürdige Beobachtung, dafs sich *Methyl-* und *Aethylharnstoff* beim *Nitriren* verschieden verhalten, indem aus ersterem ein asymmetrisches (I), aus letzterem ein symmetrisches Product (II.) entsteht und nicht III.:



Offenbar stehen der *Verzweigung* in der Position 1—5 bei III räumliche Schwierigkeiten entgegen.

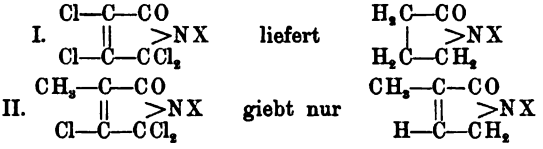
R. Anschütz. Ueber ein Gesetz der Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride[2]). — „*o-Oxybenzoësäuren*, bei denen die zweite o-Stellung in Bezug auf das Phenohydroxyl substituirt ist, geben bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride." Der Schutz der Phenolhydroxylgruppen durch die o-Substituenten tritt hier also ebenso zu Tage wie bei V. Meyer's Esterificationsregeln und dürfte auf die analoge räumliche Ursache zurückzuführen sein. X schützt das OH vor dem Angriff:



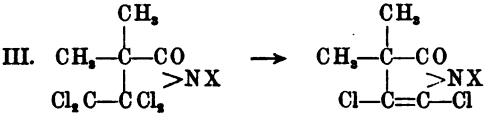
R. Anschütz, Ch. Beavis, A. Günther, J. Meyerfeld[3]) beobachteten folgende Substutionen von *Chlor* durch *Wasserstoff*:

[1]) Ber. 30, 653. — [2]) Daselbst, S. 221—224. — [3]) Ann. Chem. 295, 39, 54, 65.

Digitized by Google



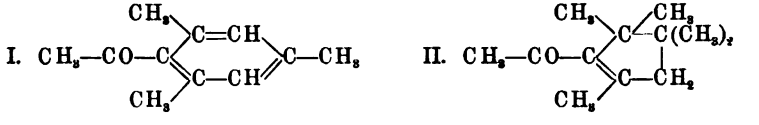
Es wird also die Doppelbindung im letzteren Körper nicht aufgehoben. In dem Körper III. endlich wird nicht einmal mehr alles Chlor substituirt:



R. Anschütz und G. Schröter[1]).

Man hat es daher hier wieder mit einem Einflufs der Methylgruppen zu thun, die offenbar dem nascirenden Wasserstoff den Zutritt zu den anderen Kohlenstoff- bezw. Chloratomen erschweren.

C. Harries und F. Hübner[2]) weisen darauf hin, dafs die *Erschwerung* der *Oximirung* bei dem methylreichen Fünfring (II.) durch dieselben sterischen Ursachen zu erklären sei, wie sie nach V. Meyer's Untersuchungen beim Acetomesitylen (I.) vorliegen:



5. Additionen.

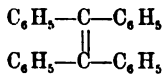
Nach der im Vorjahr angeführten *„Krystallwasser-Theorie“* von Th. Salzer[3]) sollen Calciumsalze, welche Methyl enthalten, ihren Krystallwassergehalt nicht ändern, wenn Methyl durch ein anderes normales Alkyl ersetzt wird. Controlbestimmungen ergaben, dafs o-äthylbenzoësaures Calcium nicht, wie Giebe[4]) fand, drei, sondern *zwei* Molekeln Wasser enthält[5]). Ferner beziehen sich auf die Krystallwassertheorie R. Salzer's die von dem Autor über *Norhemipinsäure*[6]) und *phtalsaure* Salze[7]) mitgetheilten Bestimmungen.

Tetraphenyläthylen (I.) *addirt* kein Brom, sondern substituirt im Kern. Dafs die beiden Körper II. und III.:

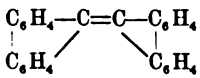
[1]) Ann. Chem. **295**, 73. — [2]) Daselbst **296**, 302. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 441. — [4]) Ber. **29**, 2533. — [5]) Daselbst **30**, 104. — [6]) Daselbst, S. 1101—1104. — [7]) Daselbst, S. 1496—1498.

Digitized by Google

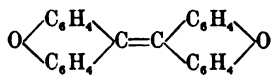
I.



II.



III.



Brom addiren, wird von H. Biltz[1]) im Sinne der *dynamischen* Anschauung darauf zurückgeführt, daſs in den beiden letzten Gebilden die Verkettung der Phenylenreste unter einander ihre Näherung bedingt und damit *Platz* für die Bromatome schafft. Für die kleinen *Wasserstoffatome* ist dagegen auch in I Platz.

E. Bamberger. Einige vergleichende Versuche über normale und Isodiazotate[2]). — Ausgeführt wurde die Acetylirung, Benzoylirung und die Reduction mit Natriumamalgam zu Hydrazinen. Von letzteren entstehen folgende Mengen a) aus normalem Kaliumdiazotat, b) aus Isosalz:

	Bamberger:	Hantzsch:	
a)	$R-N=N$ $\vert$ OK	$R-N$ $\Vert$ $KO-N$	$R = C_6H_5$: 0; $R = p\text{-}ClC_6H_4$: 0—7 Proc.; $p\text{-}BrC_6H_4$: 0; $p\text{-}SO_3K.C_6H_4$: 28—31 Proc.
b)	$R-N=N-O-K$	$R-N$ $\Vert$ $N-OK$	$R = C_6H_5$: 72—75; $R = p\text{-}ClC_6H_4$: 74 Proc.; $p\text{-}BrC_6H_4$: 54; $p\text{-}SO_3K.C_6H_4$: 63—60 Proc.

A. Hantzsch und R. Glogauer. Ueber Additionsproducte von Azo- und Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure[3]). — *Normale* und *Isodiazocyanide* reagiren als solche, ohne vorherige Umlagerung. Die Additionsproducte der Syn- (Normal) und Anti(Iso)körper sind identisch, d. h. die Isomerie verschwindet, sobald die Doppelbindung der Stickstoffatome aufgehoben wird. Aus den Additionsproducten wird aber nur die Anti(Iso)form zurückgewonnen. Es hängt dies damit zusammen, daſs bei der Addition der nicht mehr tetraëdrisch wirkende Stickstoff gebildet wird, so daſs die beiden Formeln:

I. $C_6H_5-\underset{\cdot}{N}-H$
 $NC-N-SO_2.C_6H_5$ II. $C_6H_5-\underset{\cdot}{N}-H$
 $C_6H_5.SO_2-N-CN$

nur Phasen der Atombewegung innerhalb einer und derselben Molekel bedeuten. Bei der Abspaltung von $H-SO_2.C_6H_5$ kann nur die erste Phase reagiren, so daſs dann in der That nur die Antiform der Diazoverbindung übrig bleibt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N \\ \Vert \\ NC-N \end{array}$$

[1]) Ann. Chem. 296, 231. — [2]) Ber. 30, 211—219. — [3]) Daselbst, S. 2548—2559.

Digitized by Google

6. Abspaltungen.

An dieser Stelle muſs noch einmal auf die oben bei den einzelnen geometrisch isomeren Körpern erwähnten Abspaltungen verwiesen werden.

a) *Halogenwasserstoff:* $C_{12}H_{11}Cl$, Chlorstilben; $C_6H_6Cl_6$, Benzolhexachloride; C_4H_7Br, Brompseudobutylen.

b) *Halogene*: $C_{14}H_{12}Br_2$, Stilbendibromid.

c) *Wasser* (vgl. auch sauerstoffhaltige Ringsysteme): $C_8H_{12}O_4$, Trimethylglutaconsäure.

d) *Kohlensäure:* C_4H_8, Pseudobutylen; $C_5H_9JO_4$, Hydrojodangelica- und Tiglinsäure.

---

7. Hydrolyse.

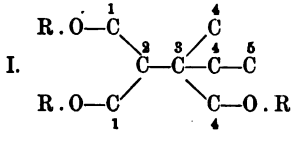
Die Spaltung der drei Nitrobenzamide, $NO_2.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O = NO_2.C_6H_4.CO.O.NH_4$, verläuft insofern verschieden, als die *Ortho*nitroverbindung in der Zeit, die zur vollständigen Umwandlung der Meta- und Paraderivate genügt, nur zu 6 Proc. hydrolysirt wird. Man erkennt daraus wieder einmal den „hemmenden" Einfluſs der Orthostelle. J. Remsen[1]).

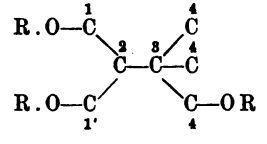
---

8. Verkettungen.

I. Kohlenstoff-Kohlenstoff.

Analog den Bischoff'schen Beobachtungen fand K. Auwers[2]), daſs auch *α-Brommethyläthylessigsäureester* mit *Natriummalonester* nicht glatt reagirt. Der Verkettung zu dem Typus (I.) stellen sich gröſsere Schwierigkeiten entgegen als der Bildung des





Typus II. — Wie für II. früher von Bischoff nachgewiesen, bilden sich auch neben I. Ausweichproducte in der Form von Glutarsäurederivaten und ungesättigten, zum Theil polymerisirten Estern.

---

[1]) Amer. Chem. J. **19**, 319. — [2]) Ann. Chem. **298**, 168.

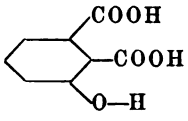
Digitized by Google

Das *Tetraphenylmethan*, dessen Entstehung seither auf so grofse Schwierigkeiten stiefs, ist von M. Gomberg[1]) aus Triphenylmethanazobenzol erhalten worden:

$$(C_6H_5)_3CN{:}N.C_6H_5 = N_2 + (C_6H_5)_3C.C_6H_5.$$

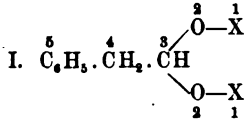
Doch wurden aus 8 g Azokörper nur 0,3 g reines Product erhalten. Also auch hier äufsern sich noch Verkettungsschwierigkeiten.

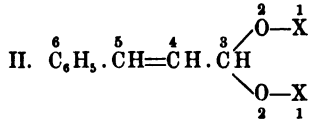
II. Kohlenstoff-Sauerstoff (-Schwefel).



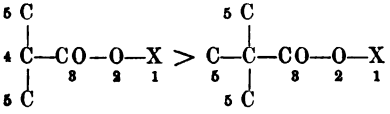
Die *Methylirung* der *o-Oxyphtalsäure* in der Hydroxylgruppe stöfst auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie v. Kostanecki[2]) für eine benachbarte Carbonylgruppe nachgewiesen hat. M. Freund[3]).

Verkettungshindernisse beobachteten E. Fischer und G. Giebe bei ihren Studien über *Acetale*[4]) insofern, als z. B. Phenylacetaldehyd (I.) sehr leicht, Zimmtaldehyd (II.) nicht in ein Acetal übergeht:





R. Anschütz. Ueber eine Gesetzmäfsigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren[5]). „Das Alkyl wird leichter in das mit einem *tertiären* Kohlenstoffatom verbundene Carboxyl eingeführt, als in das mit einem *quaternären* Kohlenstoffatom vereinigte Carboxyl.“ Hier tritt wieder der Einfluſs bei *Verzweigungen* hervor:

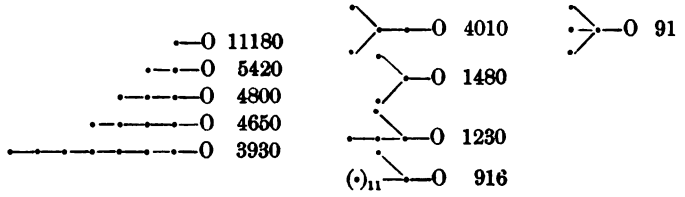


N. Menschutkin[6]) weist darauf hin, dafs die Geschwindigkeitsconstanten der Esterification *aliphatischer Alkohole* dieselbe Gesetzmäfsigkeit aufweise wie die Umsetzungsgeschwindigkeiten der primären *Amine* mit *Bromäthyl*:

---

[1]) Ber. **30**, 2043. — [2]) Daselbst **26**, 71 u. Tahara, daselbst **24**, 2459. — [3]) Daselbst **30**, 1393. — [4]) Daselbst, S. 3053. — [5]) Daselbst, S. 2652—2654. — [6]) Daselbst, S. 2783.

Digitized by Google



O. Knoblauch. Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung und Esterzersetzung [1]).

R. Wegscheider. Untersuchungen über die Esterbildung [2]). — Untersucht wurde Hemipinsäure, s. Tribrombenzoësäure. Die Discussion der Resultate klärt das Verhältnifs zwischen directer (aus Säure und Alkohol) und indirecter (bei Gegenwart starker Säuren) Esterbildung. Die von Menschutkin aufgefundenen Gesetze lassen sich als Einflufs der „Gröfse benachbarter Gruppen" (V. Meyer) auffassen.

R. Wegscheider. Ueber die Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden [3]). — Hemipinsäureanhydrid liefert überwiegend α-Estersäure, die β-Form tritt reichlicher auf, je mehr Alkohol und Wasser ausgeschlossen wird. Natriummethylat lagert β nicht in erheblicher Menge in α um.

V. Meyer. Ueber die Esterbildung einfach substituirter Benzoësäuren [4]).

A. M. Kellas: Ueber die Esterificirungsgeschwindigkeit der monosubstituirten Benzoësäuren und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester [5]). — Alle orthosubstituirten Säuren werden sehr viel langsamer esterificirt als die Isomeren. Häufig weisen Meta- und Parasäuren dieselben Geschwindigkeiten auf. Es wurden untersucht: X=CH_3; Cl, Br, J; NO_2; OH; und zum Vergleich = H, $C_6H_4<^{X}_{COOH}$ in Combination mit Methylalkohol und Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen und Concentrationen.

V. Meyer und W. Molz [6]) führen an, dafs die Carbonsäure des festen *Durols*, Schmelzp. 176,5°, die des Isodurols, Schmelzp. 164°, nach E. Fischer's Methode *nicht*, die Carbonsäure des *v*-Durols, Schmelzp. 168 bis 169°, *glatt* esterificirbar ist.

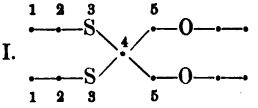
Trijodchlorbenzoësäure (Schmelzp. 226°) läfst sich mit Alkohol und Säure nicht esterificiren. H. Kretzer [7]).

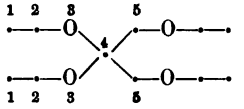
---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 268—276. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 629. — [3]) Daselbst, S. 418—432. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 219—220. — [5]) Daselbst, S. 221—252. — [6]) Ber. 30, 1280. — [7]) Daselbst, S. 1946.

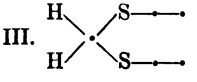
Digitized by Google

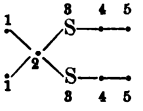
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen (XIII). Das Diäthyldisulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester [1]). — Es wird gezeigt, dafs die in den Systemen:

I. 

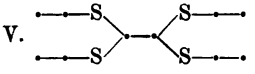
II. 

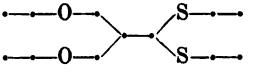
sich äufsernden Collisionen (1—5) die Ursache sind, dafs Dibrommalonester mit Natriumäthylat und Natriumäthylmercaptid nicht oder nur in untergeordnetem Betrage normal reagirt, dafs dagegen, wenn in II. 1 und 2 durch Phenyl oder Acetyl ersetzt sind, die normale Reaction wieder stattfindet. Die im Diäthylsulfonäthan (III.) durch Ersatz der Wasserstoffatome (IV.) auftretenden

III. 

IV. 

Collisionen $(1:5)_2$ äufsern sich aufser bei der *Alkylirung* (IV) auch bei den Versuchen, die Alkalisalze mittelst Jod (V) zu verkuppeln und bei dem Versuch, das Dijoddiäthylsulfonmethan mit Natriummalonester (VI) umzusetzen:

V. 

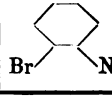
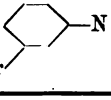
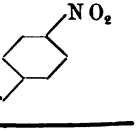
VI. 

Die gezeichneten Gebilde entstehen nicht.

III. Kohlenstoff-Stickstoff.

N. Nagornow [2]) studirte folgende Umsetzungen:

$$NO_2 . C_6H_4Br + 2\,NHX_2 = NH_4Br + NO_2 . C_6H_4 . NX_2.$$

				
$(C_2H_5)_2NH$	78,7	0	54,5	Procente
$(C_3H_7)_2NH$	88,8	0	21,7	nach
$(C_5H_{11})_2NH$	82,1	0	13,1	45′ bei 183°

[1]) Ber. 30. 487; vgl. R. S. Curtiss, Amer. Chem. J. 19, 696. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 699—705.

Digitized by Google

Das in Orthostellung befindliche NO_2 scheint demnach das Brom in seinem Verhalten dem in den aliphatischen Verbindungen befindlichen Brom *näher* zu bringen, und es leichter ersetzbar zu machen. — Gegen die Auffassung des Verfassers, dafs nur die *centrische* Formel obige Ausnahmestellung der Metareihe erkläre, wendet sich (l. c.) N. Menschutkin.

N. Menschutkin. Ueber den Einfluſs der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeiten im Benzolring [1]).

I. Biderivate:

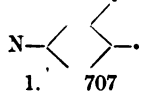
1. Reaction von Bromallyl mit den Toluidinen (Methyl zu NH_2):
   Meta 445; Para 96; Ortho 54.
2. Dipropylamin mit Bromnitrobenzolen (NO_2 zu Br):
   Ortho 88,8; Para 21,7; Meta 0.
3. Bromallyl mit Chloranilin (Cl zu NH_2):
   Para 34; Meta 23; Ortho 9.
4. Tolylsuccinimide und Aetznatron (Miolati und Lotti):
   Para 11200; Meta 10980; Ortho 8558.

Die Dissociationsconstanten der Benzoësäuren (Cl bezw. OH zu COOH) sind nach Ostwald:

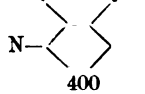
Cl . . . . Ortho 1320; Meta 155; Para 93.
OH . . . „ 1020; „ 87; „ 28.

II. Triderivate:

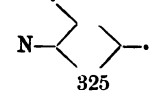
1. Allylbromür und Xylidine;
2. Xylylsuccinimide nach Miolati und Lotti:



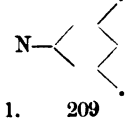
1. 707
2. 12700



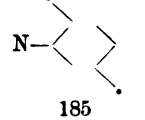
400
8147



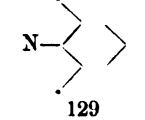
325
8653



1. 209
2. 11450

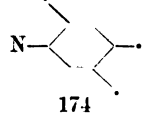


185
8757

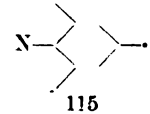


129
1571

III. Tetraderivate: Bromallyl mit Mesidin (II.) und Cumidin (I.):



174

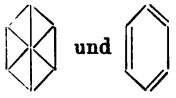


115

[1]) Ber. 30, 2966—2975.

Digitized by Google

Die Geschwindigkeitsvertheilung erfolgt mithin stets nach zwei Typen, wie dies auch der Fall ist bei den Substitutionsregeln.

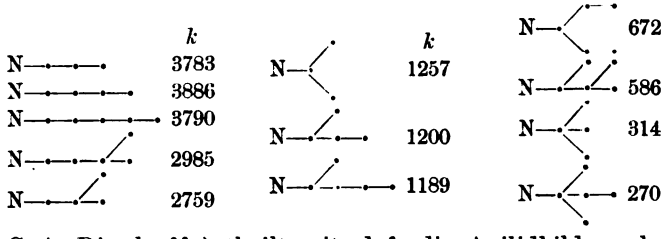


Nach des Verfassers Ansicht kann man mit der Annahme, dafs dem Benzol die *beiden* Formeln zukommen, dies erklären, wobei die Diagonalformel für den Typus: $m > p > o$ bezw. $o > p > m$, die Kekulé'sche für den Typus $p > m > o$ bezw. $o > m > p$ spricht.

N. Menschutkin. Zur Kenntnifs der aliphatischen Kohlenstoffketten [1]). — Aus den Umsetzungsgeschwindigkeiten der primären Amine mit Bromallyl und -methyl ergeben sich folgende Beziehungen der Geschwindigkeitsconstanten:

	CH_2Br	C_3H_5Br
$NH_2.CH_3$	31910	8302
$NH_2.CH_2.CH_3$	—	3807
$NH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	15215	3783
$NH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_3$ . .	5091	1200
$NH_2.C(CH_3)_3$	1822	314

Wie die *Seitenketten* das Decrement der Geschwindigkeitsconstante beeinflussen, zeigt u. A. folgende Zusammenstellung:



C. A. Bischoff [2]) theilt mit, dafs die Anilidbildung bei 100° folgende Scala zeigt:

$$X.COOH + H_2N.C_6H_5 = H_2O + X.CO.NH.C_6H_5$$

X	Proc.	X	Proc.	X	Proc.
H	97	—	—	—	—
CH_3	19,4	C_6H_5	0	$HO.CH_2$ . . .	41,4
C_2H_5	16,0	$C_6H_5CH_2$ . . .	0	$HO.CH(CH_3)$.	28,5
n-C_3H_7	6,5	$C_6H_5CH_2CH_2$.	0	$HO.CH(C_2H_5)$.	20,9
n-C_4H_9	5,4	$C_6H_5CH:CH$.	0	$HO.CH(C_6H_5)$.	16,2
$(CH_3)_2CH$	4,4	—	—	$HO.C(CH_3)_2$ . .	7,1
$(CH_3)_2.CH.CH_2$.	0,0	—	—	—	—

[1]) Ber. 30, 2775—2784. Ausführlicher: J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 444. — [2]) Ber. 30, 2321.

Digitized by Google

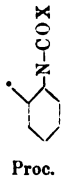
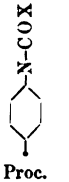
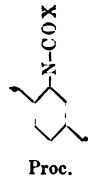
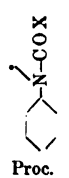
Hydroxyl begünstigt, Phenyl verzögert mehr als Methyl, Verzweigungen im Alkyl wirken auch ungünstig. Bei dieser Gelegenheit wird der Gedanke angedeutet, dafs vielleicht die „Werthigkeit" in Beziehung gebracht werden kann zu den von den Atombahnen beanspruchten Raumtheilen; vergleicht man diese Systeme:

I. günstig: $^{1}CH_3 > {}^{2}CH.{}^{3}CH_2.{}^{4}CO.{}^{5}O.NH_2.C_6H_5$ (1 CH_3)

II. ungünstig: $^{1}CH_3 > {}^{2}CH.{}^{3}CH_2.{}^{4}CO.{}^{5}NH.C_6H_5$ (1 CH_3)

so ergiebt sich, dafs in der so oft als „kritisch" erkannten Stelle 1—5 im günstigen System *Sauerstoff*, im ungünstigen *Stickstoff* steht oder mit anderen Worten: im Falle I. schwingen die Methyle in der Nähe eines Elementes, das nur nach *zwei*, im Falle II. aber in der Nähe des nach *drei* Richtungen schwingenden Elementes. Danach wäre natürlich Fall I., der für die Methylbahnen mehr Raum disponibel läfst, günstiger.

Die Bildung der acylirten *Toluidine*, des *m-Xylidins* und des *Methylanilins* verläuft[1]) bei 100° folgendermafsen:

X	 Proc.	 Proc.	 Proc.	 Proc.
H	92,2	95,0	94,6	92
CH_3	17,6	31,6	26,2	25
C_2H_5	7,2	11,9	3,6	16
n-C_3H_7	2,7	3,0	0,9	8
n-C_4H_9	4,2	3,4	1,8	8
i-C_3H_7	1,4	0,0	0,3	11
i-C_4H_9	—	—	—	2
HO.CH_2	28,4	44,6	20,4	13
HO.CH(CH_3) . .	20,4	26,5	11,8	12
HO.CH(C_2H_5) . .	14,5	—	4,9	3
HO.CH(C_6H_5) . .	14,1	14,7	6,1	0
HO.CH(CH_3)$_2$ . .	0	1,2	2,4	0

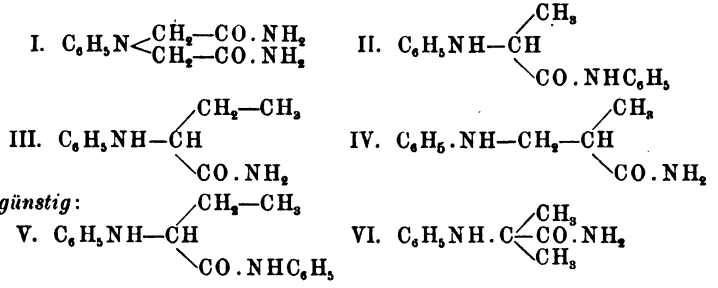
Bemerkenswerth erscheint, dafs bei den Oxysäuren das Xylidin weit ungünstiger ist als das o-Toluidin, p-Toluidin überall die

[1]) Ber. 30, 2467, 2475, 2477.

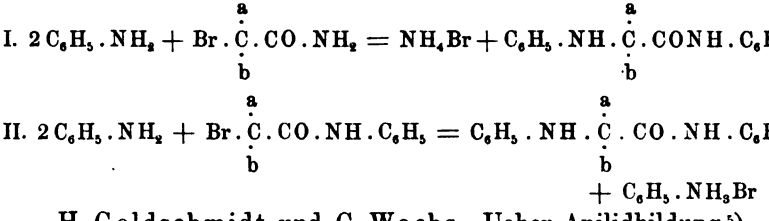
Digitized by Google

relativ gröfsten Procente liefert, Methylanilin bei den Fettsäuren im Allgemeinen besser, bei den Oxysäuren schlechter als die Toluidine wirkt [1]).

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XV. Anilin und die Bromfettsäureamide [2]). XVI. Die Bildung von Säureaniliden [3]). — Es ergab sich, dafs bei *analoger* Reaction *günstig* erschienen:

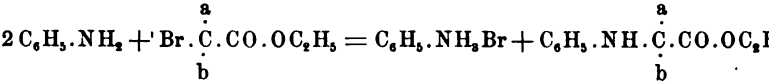


Das Verhältnifs von II. zu V. ergiebt die Collisionen (Methyl = 1); II. 1 : 4, 5; V. 1 : 5, 6. Die den Amidtypen III. und IV. entsprechenden Anilide können jedoch auf einem anderen Wege erhalten werden [4]), nämlich wenn Brom (II.) und nicht wie oben der Amidorest (I.) zu eliminiren ist:



H. Goldschmidt und C. Wachs. Ueber Anilidbildung [5]). — Die vermuthete Analogie zwischen Ester- und Anilidbildung wurde bestätigt.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XIV. Das Anilin und die Bromfettsäureester [6]). — Nach dem Schema:



wurde A Brompropion- (a = CH_3; b = H), B -butter- (a = C_2H_5; b = H), C -isobutter- (a = b = CH_3), D -isovalerian- (a = $CH(CH_3)_2$;

[1]) Ber. 30, 3177. — [2]) Daselbst, S. 3177. — [3]) Daselbst, S. 2310—2322. — [4]) Daselbst, S. 2316 ff. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 24, 353—365. — [6]) Ber. 30, 2303—2310.

Digitized by Google

b = H) und E -phenylessigsäureester (a = C_6H_5; b = H) mit Anilin in Reaction gebracht. Es ergab sich die Scala:

A: 95,17;	C: 28,88;	E: 67,82;		Proc. Umsetzung bei	100°
A: 93,97;	B: 85,92;	C: 65,52;	D: 23,27	„ „ „	120°
A: 97,64;	B: 96,55;	C: 87,64;	D: 71,55	„ „ „	180°.

Diesen Zahlen entsprechen die graphisch wiedergegebenen Fractions-Ausbeute-Curven der Verkettungsester. — XVII. Orthotoluidin und Metatoluidin [1]); XVIII. Paratoluidin [2]); XIX. Metaxylidin [3]). Die Verkettungsprocente, sowie die ihnen entsprechenden Diagramme der Fractionscurven lassen ähnliche *Einflüsse* der *Alkyl*-verzweigungen wie bei Anilin erkennen. Folgende Tafel illustrirt die Wirkung der Benzolsubstituenten:

o-Toluidin: Verkettungsprocente:

A: 80 [4]);	E: 43;	C: 19		bei 100°
A: 97;	B: 84;	C: 40;	D: 15	„ 120°
A: 95;	B: 79;	C: 54;	D: 12	„ 130—135°.

m-Toluidin:

A: 94;	E: 48;	C: 62		„ 100°
A: 94;	B: 87;	C: 81;	D: 44	„ 120°.

p-Toluidin:

A: 92;	E: 43;	C: 38		„ 100°
A: 93;	B: 93;	C: 77;	D: 38	„ 120°
A: 96;	B: 91;	C: 78;	D: 37	„ 130—135°.

m-Xylidin:

A: 91;	E: 68;	C: 19		„ 100°
A: 96;	B: 89;	C: 61;	D: 14	„ 120°.

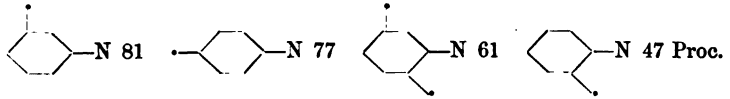
Es ergiebt sich, dafs Methyl (A) stets am günstigsten wirkt. Von den Basen hat hier *ortho*-Toluidin den geringsten Werth. Phenyl (E) stets schlechter als Methyl, aber besser als Dimethyl (C). Aethyl (B) schlechter als Methyl (A); Dimethyl schlechter als Aethyl, und Isopropyl (D) am allerungünstigsten. Alles im Einklang mit der Collisionshypothese. Die Basen ordnen sich wie folgt:

A: meta-, para-Toluidin, Xylidin, ortho-Toluidin
B: para-, meta- „ „ „ „
C: meta-, para- „ „ „ „
D: „ „ Xylidin, ortho-Toluidin
E: Xylidin, meta-, para-, ortho-Toluidin.

[1]) Ber. 30, 2464—2469. — [2]) Daselbst, S. 2469—2475. — [3]) Daselbst, S. 2476—2480. — [4]) Nach neueren Controlversuchen ist dieser Werth an die Stelle des l. c. angegebenen zu setzen.

Digitized by Google

Die Unterschiede sind aber oft so gering, dafs sie innerhalb der Versuchsfehler liegen. Am prägnantesten treten sie bei C hervor, so dafs sich folgende dynamische Scala enthüllt:



XX. Die Chloraniline[1]). — Die Verkettungszahlen ergeben folgende Ordnung:

o-Chloranilin bei 100°:
A: 61; E: 49; C: 9 Proc.

m-Chloranilin:
A: 87; E: 71; C: 21 Proc.

p-Chloranilin:
A: 92; E: 72; C: 23 Proc.

Ortho ist also stets am ungünstigsten.

XXI. Die Nitroaniline und XXII. Nitrotoluidine[2]):

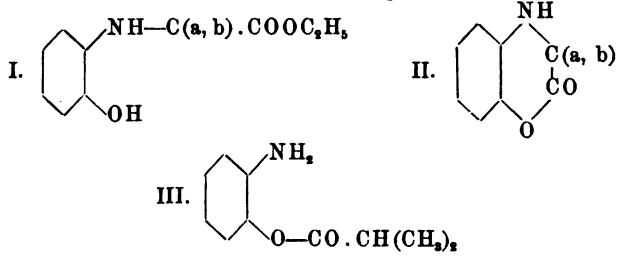
	A	E	C	bei
o-NO_2	0	42	0	100°
	14	—	2	125—130°
m-NO_2	59	77	9	100°
	87	—	23	125—130°
p-NO_2	5	63	0	100°
	80	—	8	125—130°
o-NO_2; p-CH_3 . .	0	17	—	100°
	7	36	3	125—130°
m-NO_2; p-CH_3 .	71	84	—	100°
	88	82	42	125—130°
p-NO_2; o-CH_3 . .	0	45	—	100°
	42	60	3	125—130°

Die Nitrogruppe äufsert mithin von der Orthostelle aus den ungünstigsten, von der Metastelle aus den relativ günstigsten Einflufs. Der Einflufs der *Methyl*gruppe wechselt: Zum Amin in Para deprimirend bei den Orthonitrobasen; erhöhend bei den Metanitrobasen. Die Metamethylgruppe deprimirt für alle drei Säurereste. Von letzteren erscheint, wie immer, der Isobutterrest ($2\,CH_3$) am ungünstigsten, der Phenylessigrest günstiger als der Methylessig(propion)rest. Dies gilt aber nur für die *Nitro*basen, während es bei den alkylirten und gechlorten umgekehrt ist. Ueber den Einflufs der Temperatur auf die *ungleichmäfsige* Ueberwindung der Verkettungsgeschwindigkeiten vergl. das Original.

[1]) Ber. 30, 2760—2764. — [2]) Daselbst, S. 2764—2775.

Digitized by Google

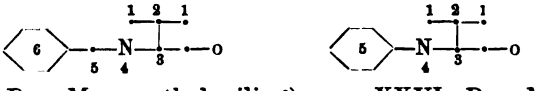
XXIII. Ortho- und Paramidophenol[1]). — Das Paraproduct verkettet sich in normaler Weise, jedoch mit abnehmender Ausbeute mit α-Brompropion-, -butter- und -isobuttersäureäthylester. Das Orthoproduct nur mit den beiden ersten, wobei die Verkettungsester (I.) bezw. der Ringschluſs (II.) eintritt, während Bromisobutterester *abnorm* zu III. reagirt:



XXIV. Das Benzylamin[2]). — Die Verkettungszahlen sind (vergl. oben) die folgenden:

A: 98; E: 60 Proc. bei 100°
A: 99; B: 94; C: 90; D: 88 Proc. bei 120°.

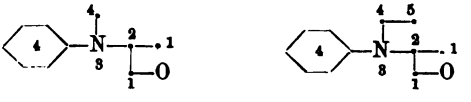
Gegenüber dem Anilin ist der Einfluſs von A und E annähernd gleich, der von C und D aber beim Benzylamin weniger ungünstig als beim Anilin, was mit der Möglichkeit des Ausweichens in der Sphäre des Methylenkohlenstoffatoms erklärt wird:



XXV. Das Monomethylanilin[3]). — XXVI. Das Monoäthylanilin[4]):

XXV. A: 91 bezw. 89; E: 69; B: 65; C: 8; D: 0 Proc. bei 100°.
XXVI. A: 79; E: 47 Proc. bei 100°
A: 96; B: 66; C: 8; D: 8 Proc. bei 120°.

Die Aethylbase reagirt also schlechter als die Methylbase, was z. B. folgende Skelette für A voraussehen lassen, da die kritische Position 1—5 hinzutritt:



[1]) Ber. 30, 2926—2930. — [2]) Daselbst, S. 3169—3171. — [3]) Daselbst, S. 3174. — [4]) Daselbst, S. 3178.

Digitized by Google

JAHRESBERICHT

FÜR

STEREOCHEMIE.

1898.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeine Stereochemie.

Die Stereochemie schreitet nicht allein fort im weiteren Ausbau ihrer ursprünglichen Arbeitsgebiete, sondern sie erobert auch neue. In dieser Hinsicht seien zwei Abhandlungen angeführt:

E. Fischer: „Bedeutung der Stereochemie für die Physiologie[1])." — Der Autor stellte es sich zur Aufgabe, den Physiologen an den wichtigsten Beispielen zu zeigen, wie nützlich die Resultate der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom bei der Erforschung mancher biologisch-chemischer Erscheinungen verwerthet werden können. Nach Erwähnung der älteren Beobachtungen Pasteur's über die Vergährung durch Schimmelpilze, der Studie W. Pfeffer's[2]), des von E. Buchner[3]) constatirten Unterschieds von Fumar- und Maleïnsäure gegen Penicillium glaucum und Aspergillus niger, sowie des von Pasteur[4]) durch die chemische Asymmetrie der Nervensubstanz erklärten *Geschmacks*unterschieds der beiden Asparagine[5]) schildert Fischer die von ihm in den Jahren 1894 und 1895 ausgeführten Studien über den Einfluſs der *Configuration* auf die alkoholische *Gährung* der Monosaccharide, auf die *enzymatische* Spaltung der Glucoside, der Polysaccharide, ferner die Enzyme der Hefe und die Gährbarkeit der Polysaccharide. In den theoretischen Schlufsbetrachtungen wird der ungleich *speciellere* Charakter der Enzyme als Reagentien gegenüber den Säuren, Basen, Condensationsmitteln betont. So eignen sich die Enzyme ganz besonders als Erkennungsmittel stereochemischer Differenzen: von zwei molekularen Spiegelbildformen wird die eine durch Enzyme gespalten unter Bedingungen, unter denen die andere intact bleibt. Als Grund dieser Erscheinung wird der asymmetrische Bau der Enzymmolekel angesehen, die selbst als

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **26**, 60–87. — [2]) Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik **28**, 205. — [3]) Ber. **25**, 1161. — [4]) Compt. rend. **103**, 138. — [5]) Piutti, daselbst, S. 134.

Digitized by Google

optisch activ zu betrachten ist. Bei der Uebertragung der stereochemischen Betrachtungen auf die chemischen Vorgänge im höher entwickelten Organismus gelangt man zu der Vorstellung, dafs allgemein für die Verwandlungen, bei denen Proteïnstoffe als wirksame Massen fungiren, wie das zweifellos in dem Protoplasma der Fall ist, die Configuration der Molekel häufig eine ebenso grofse Rolle spielt, wie ihre Structur. Dafs auch noch in anderer Beziehung die Resultate der Stereochemie dazu dienen können, chemische Metamorphosen im Organismus unserem Verständnifs näher zu bringen, wird in der ausführlich discutirten gegenseitigen Verwandlung von Traubenzucker, Mannose, Fruchtzucker und Galactose gezeigt. Auch bezüglich der Assimilation der Kohlensäure, welche bekanntlich im Pflanzenleibe ausschliefslich zu activem Zucker führt, gestatten die heutigen Kenntnisse eine neue und plausible Vorstellung: wenn optisch active Materialien sich an der *künstlichen* Synthese betheiligen, verläuft diese im asymmetrischen Sinne. Die Assimilation der Kohlensäure wird mitbewirkt durch die optisch activen Substanzen des *Chlorophyllkornes*, es fällt damit der scheinbar principielle Gegensatz zwischen der *künstlichen* und *natürlichen Synthese* der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen [1]).

O. Löw [2]) äufsert sich gelegentlich der Besprechung der „Giftwirkung einiger Derivate des Hydrazins“ dahin, dafs die Unterschiede in der Intensität der Giftwirkung aufser von anderen Factoren auch von der *Ueberwindung stereochemischer Hindernisse* abhängen, und betont, dafs er schon 1893 [3]) geschlossen habe, es müfsten stereochemische Verschiedenheiten in den die verschiedenen Protoplasten zusammensetzenden Proteïnstoffen existiren.

F. R. Japp hielt auf der Generalversammlung der „British Association for the Advancement of Science“ einen Vortrag über „*Stereochemie und Lebenskraft*“ [4]). Nach Würdigung der Pasteur'schen Arbeiten über die Beziehungen zwischen optischer Activität und Leben wird hervorgehoben, dafs alle Versuche, unter dem Einflufs von Magnetismus oder circularpolarisirtem Lichte optisch active Körper zu erzeugen, fehlgeschlagen seien. Leblose Substanzen, welche unter dem Einflufs symmetrischer Kräfte in Wechselwirkung tretend, asymmetrische Körper geben, erzeugen stets Paare von enantiomorphen Molekeln oder Paare enantiomorpher Gruppen innerhalb der Molekel. In beiden Fällen tritt Compensation und folglich optische

[1]) Ber. 27, 3230. — [2]) Chemikerzeit. 22, 349. — [3]) Natürliches System der Giftwirkungen 6. Capitel. — [4]) Chemikerzeit. 22, 768.

Digitized by Google

Inactivität ein. Die absolute Herkunft von Körpern mit einseitiger Asymmetrie, wie sie in der lebenden Welt gefunden werden, ist bisher unaufgeklärt.

L. Dulk veröffentlichte eine Studie über die chemischen Elemente unter dem Titel: „Atomgewicht oder Atomgravitation [1])." Nachdem schon früher [2]) für die Atomgewichte der *Alkalimetalle* äufserst einfache geometrische Verhältnisse nachgewiesen worden waren, deren Berechnungen nach dem einfachen Princip der Gravitation direct die Zahlen der Atomgewichte ergaben, werden nunmehr die Atomgewichte der alkalischen *Erdmetalle* in Beziehung zu denjenigen der Alkalimetalle gebracht und durch entsprechende Zeichnungen veranschaulicht. Die Grundlage der Studie bildet die Nothwendigkeit, mit der Vorstellung von der *Einheitlichkeit* der *Materie* zu brechen. Die Atome werden nicht mehr gedacht als zusammengesetzt aus verschiedenen Summen ein und derselben Materie, sondern aufgefafst als *Systeme* von *geometrischen* Punkten oder in bestimmten Gleichgewichtslagen rotirenden Aetherwirbeln. Diese bringen den continuirlich gedachten kosmischen Aether in Bewegung, und zwar um so schneller, je näher sie einander liegen. Diese Bewegung wird angenommen als umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung, in Uebereinstimmung mit dem Verhalten sämmtlicher bekannten, in die Ferne wirkenden Kräfte, und auf diese Weise berechnet sich die *Gravitation* des Atoms, welche als Atom*gewicht* uns erkennbar ist. Während für die Alkalimetalle die Berechnung einfacher Punktpaare genügten, mufste bei den mehrwerthigen Elementen die Werthigkeit, durch Zeichnung und Berechnung von geschlossenen polygonen Figuren wiedergegeben werden. Ohne die Reproduction der Zeichnungen ist nicht zu schildern, wie Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Bor, Kohlenstoff und Silicium berechnet werden. Es sei daher nur noch angeführt, dafs hier ein weiterer Factor auftritt, der seine Deutung finden soll in der Annahme, dafs die Drehung von solchen geschlossenen Polygonen eine *excentrische* ist und im Allgemeinen so vor sich geht, dafs zugleich mit einer Drehung um den Mittelpunkt der Figur auch eine Drehung um den Mittelpunkt einer Kantenlänge erfolgt. Eine in diesem Sinne gedachte excentrische Drehung soll den Charakter der *elektronegativen* Elemente bestimmen gegenüber der nur *centralen* Drehung der *elektropositiven* Elemente.

---

[1]) Breslau 1898, E. Trewendt. Im Auszug: Ber. **31**, 1865—1876. — [2]) Ber. **18**, 432; **19**, 932. Vgl. W. Ostwald's Besprechung in Zeitschr. physik. Chem. **27**, 282.

Digitized by Google

W. Sedgwick[1]) entwickelt gelegentlich der Entdeckung des Neons folgende Theorie, die ihn schon 1890 zur Vorhersagung eines einwerthigen Elementes von dem Atomgewicht 20 führte. Die unwerthigen Atome sind vollkommene Kugeln. Aus ihnen entstehen die ein- und mehratomigen metalloiden Elemente dadurch, dafs eine der Anzahl der Valenzen entsprechende Anzahl flacher Stellen durch Entfernung von Calotten sich bilden, während an den Metallatomen die flachen Stellen durch Auftragen von Materie an den Kugeln hervorgebracht werden. Jedes unwerthige Element bildet mithin den Ausgangskörper für eine metalloide Reihe mit ab- und für eine Metallreihe mit zunehmendem Atomgewicht. Die Idee der vollkommen harten Atome steht in keinem Widerspruch zu der Existenz von Schwingungen in der Molekel, wenn man annimmt, dafs der Lichtäther aus zwei Flüssigkeiten besteht.

W. Vaubel beabsichtigt künftighin „*Stereochemische Forschungen*“[2]) herauszugeben und hat als erste Lieferung eine Zusammenfassung seiner Ansichten über den *Benzolkern* erscheinen lassen. Nach der Kritik der wichtigsten Benzolformeln und der Begründung der *Configuration*, die sich bekanntlich mit der von Marsh[3]) deckt, werden folgende Experimentaluntersuchungen beleuchtet und zwar in der meist schon im Journal für praktische Chemie publicirten Weise:

I. Die Reductionsversuche von A. v. Bayer.
II. Ueber die Anhydridbildung der Benzolderivate.
III. Die Bildung weiterer Bromverbindungen von Benzolderivaten.
IV. Ueber die Acetylirung aromatischer Aminosulfosäuren.
V. Die anziehende Wirkung der Nitrogruppe.
VI. Weiteres über Verschiedenheit der o- und p-Derivate gegenüber den m-Verbindungen.
VII. Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen.
VIII. Auffallendes Verhalten von m-Verbindungen.
IX. Ueber die Abspaltung von CO_2 bei der Reduction verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolcarbonsäuren.
X. Ueber die Zersetzlichkeit der Phenolcarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen.
XI. Die Bildung der vier Dichlornaphtaline aus Naphtalintetrachlorid.
XII. Die erschöpfende Chlorirung des Benzols und seiner Homologen.

[1]) Chem. News **78**, 293. — [2]) München, M. Rieger (G. Himmer). — [3]) Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 647, Fig. 235 u. 236.

Digitized by Google

XIII. Ueber die Wasserlöslichkeit einiger Disubstitutionsproducte des Benzols.
XIV. Eugenol und Isoeugenol.
XV. Diketochloride und verwandte Körper.
XVI. Ueber die Enantiomorphie der Benzolderivate.

Die Schlufscapitel betreffen den Naphtalinkern, Anthracen, Phenanthren, Fluoren.

Ueber die Bedeutung dieser „Bilder" vgl. W. Ostwald [1]).

W. van Ryn schildert in einer von der Universität Zürich gekrönten Preisschrift: *„Die Stereochemie des Stickstoffs"* [2]). — Der theoretische Theil umfafst die bekannte historische Entwickelung der verschiedenen Beobachtungen und Hypothesen über die Configuration der Stickstoffverbindungen. Der specielle Theil berücksichtigt I. den *drei*werthigen Stickstoff: A. In offenen Ketten (Oxime, Dioxime, Hydroximsäuren). Das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Verbindungen. B. In Ringsystemen (Coniin, Benzylmalimid). II. *Fünf*werthiger Stickstoff (Le Bel's Isomere, van't Hoff's Modell). III. Stereoisomere Anilverbindungen (v. Miller und Plöchl's Isomere). IV. Stereoisomere Diazokörper. Alle Typen sind durch die in der Literatur vorhandenen Beispiele illustrirt.

A. Hantzsch sieht sich durch die Publication von Sabanejeff [3]) über Structurisomerie bei *anorganischen* Verbindungen zu der Erklärung veranlafst, dafs er die Structurisomerie bei anorganischen Nichtelektrolyten oder, falls Elektrolyte vorliegen, bei anorganischen Ionen bisher für noch nicht sicher nachgewiesen hält, im Gegensatz zur nachgewiesenen Stereoisomerie [4]).

A. Rosenheim und O. Liebknecht [5]) betrachten es auf Grund ihrer Versuche als erwiesen, dafs die *Alkylsulfite* unsymmetrisch constituirte Derivate des sechswerthigen Schwefels sind (I.):

$$\text{I. } O_2S{<}^{O\,.\,\text{Alkyl}}_{R} \qquad \text{II. } O_2S{<}^{\text{Alkyl}}_{O-R}.$$

Structurisomer sind dann die *Alkylsulfonate* (II.). Da aber manche Eigenschaften der beiden Körperclassen durch diese Auffassung nicht hinreichend erklärt werden, so soll die eventuelle Zulässigkeit von *stereo*chemischen Erklärungen geprüft werden.

K. Schaum. Ueber die Bildung und Umwandlung *hylotropisomerer* Körperformen [6]). — Die Mittheilung bezieht sich auf

---

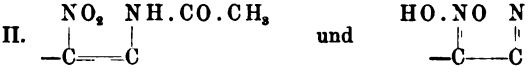
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 190. — [2]) Zürich, E. Speidel, 146 S. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 480. — [4]) Daselbst 19, 106—108. — [5]) Ber. 31, 405—414. — [6]) Daselbst, S. 126—129.

Digitized by Google

solche isomeren Körper, bei denen die Isomerie nicht durch Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekel, sondern nur durch *verschiedenen Energie*inhalt bedingt ist. Die von Nicol[1]) als „*allotrop*“ bezeichneten Modificationen, zu denen auch Formen mit verschiedenem Krystallwasser gerechnet werden sollen, würde man besser als „*krystallisirt-phaseotrope*“ Formen bezeichnen. Für die *physikalische* Isomerie krystallisirter Körper (*Polymorphie*) wird als Kriterium aufgestellt: die Umwandlungsfähigkeit im krystallisirten Zustande, wobei mit Rücksicht auf die *Tautomerie*-erscheinungen jede Spur eines Lösungsmittels ausgeschlossen sein mufs.

K. Schaum. Ueber hylotrop-isomere Körperformen[2]). — Der Autor charakterisirt näher die physikalisch-isomeren Körperformen, behandelt die Frage, ob es physikalisch-isomere Flüssigkeiten, also Polymorphie im amorphen Aggregatzustande giebt, weist nach, dafs diese beim Benzophenon seither gemachte Annahme irrig ist, und giebt specielle Beobachtungen über die Hexachlor-α-keto-R-pentene und Benzophenon. Er spricht sich dahin aus, dafs zur Erklärung der physikalischen Isomerie die Sohncke'sche Theorie der Krystallstructur heranzuziehen sei. Von den chemisch isomeren hylotropen Formen wurde die Modification des m-Nitro-p-acettoluids in Bezug auf ihre physikalischen Constanten untersucht: die Schmelzflüsse und gleich concentrirte Lösungen beider Formen ergaben Identität. Ob die Isomerie durch Tautomerie (I.) oder Structurverschiedenheit (II.) sich erklärt, soll später entschieden werden:

I. —NH—CO und —N=C(OH)—

II. 

Die für die Isomeriefrage, sei es nun atomistische oder molekulare Isomerie, wichtige Frage des chemischen Gleichgewichtes erhält in der zweiten Auflage von W. Ostwald's „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“[3]) eine kritische Sichtung des Stoffes, in welcher die polymorphen Nitrate, die Schwefel- und Selenverbindungen des Kupfers und Silbers sowie der Schwefel speciell besprochen werden.

Aus dem Gebiete der **Krystallographie** mögen folgende Abhandlungen dem Stereochemiker namhaft gemacht werden:

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 397. — [2]) Ann. Chem. **300**, 205—228. — [3]) Leipzig, W. Engelmann, II. Bd., 2. Theil, 3. Lieferung, S. 417—608.

Digitized by Google

C. Viola. Ueber Homogenität [1]).

V. Goldschmidt. Ueber Verknüpfung der Krystallpartikel [2]).

A. E. Tutton. Ueber den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle [3]).

V. Goldschmidt. Ueber nicht parallele Verknüpfung der Krystallpartikel [4]).

W. Barlow. Geometrische Untersuchung über eine mechanische Ursache der Homogenität der Structur und der Symmetrie; mit besonderer Anwendung auf Krystallisation und chemische Verbindung [5]).

E. v. Fedorow. Ueber Isomorphismus [6]). Vgl. J. W. Retgers [7]), R. Krickmeyer [8]).

J. Beckenkamp. Zur Symmetrie der Krystalle [9]).

A. Eppler. Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande [10]). Vgl. G. Linck [11]).

V. Goldschmidt. Ueber stereographische Projection [12]). Vgl. F. Henrick [13]).

V. v. Lang. Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle [14]).

K. Rohn. Krystallclassen [15]).

W. Würfel. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an krystallisirten Substanzen [16]).

R. Schenck. Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten [17]).

G. Tammann. Ueber die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur [18]).

Derselbe. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit [19]).

F. W. Küster. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit [20]).

A. Bogojawlewsky. Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit [21]).

Unter der Annahme, dafs die Krystallform eine Function von der Form der Molekel sei, mufs man schliefsen, dafs in den beiden Säuren

Methandisulfosäure . . .	$MeO.SO_2.CH_2.SO_2.O.Me$
Imidodisulfosäure . . .	$MeO.SO_2.NH.SO_2.O.Me$

[1]) Zeitschr. Kryst. 29, 1. — [2]) Daselbst, S. 38. — [3]) Daselbst, S. 63. — [4]) Daselbst, S. 361. — [5]) Daselbst, S. 433. — [6]) Daselbst 30, 17. — [7]) Daselbst, S. 635. — [8]) Daselbst, S. 636. — [9]) Daselbst, S. 55, 321. — [10]) Daselbst, S. 118. — [11]) Daselbst, S. 608. — [12]) Daselbst, S. 260. — [13]) Daselbst, S. 629. — [14]) Daselbst, S. 634. — [15]) Daselbst, S. 632. — [16]) Daselbst, S. 634. — [17]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 337; 27, 167. — [18]) Daselbst, S. 441. — [19]) Daselbst 26, 307. — [20]) Daselbst, S. 480; 27, 222. — [21]) Daselbst 27, 585.

Digitized by Google

die räumliche Lagerung der Atome eine sehr ähnliche sein mufs, da die Salze (K, NH_4) beider Säuren *isomorph* sind [1]).

J. W. Brühl [2]) äufsert sich auf Grund seiner spectrometrischen Untersuchungen dahin, dafs der *molekulare Stickstoff* überhaupt keine Structurformel besitzt, dafs ebenso wenig die aus der Structurlehre erwachsene *Stereo*chemie die sehr lockere Bindung der Stickstoffatome in der Diazogruppe und die umgekehrt sehr feste im freien Elemente erläutern helfen kann. Es ist offenbar die Grundlage dieser Doctrinen, die landläufige Valenzhypothese, mit ihren durch Striche oder Punkte schematisch zu messenden Affinitätsportionen, eine nicht mehr haltbare Vorstellung. Die Zusammensetzung der spectrischen Constanten ergiebt u. A. folgende Werthe für das

Atom N im molekularen Stickstoff	2,21
„ „ „ Ammoniak	2,50
„ „ „ Hydroxylamin	2,51
„ „ „ Hydrazine	2,47
„ „ primäre aliphatische Amine	2,45
„ „ secundäre aliphatische Amine . . .	2,65
„ „ „ „ Amide . . .	2,27
„ „ tertiäre „ Amine . . .	3,00
„ „ „ „ Amide . . .	2,71
„ N_2O in dem Dialkylnitramin	8,06
„ „ im Stickoxydul	7,58
„ NO in dem Dialkylnitrosamin	5,37
„ „ Alkylnitrite	5,91
„ „ Stickoxydgas	4,47
„ NO_2 im Alkylnitramin, Dialkylnitramin, Alkylnitrourethan	7,51
„ „ Nitroalphylen	7,30
„ „ Nitroparaffin	6,72
„ „ Alkylnitrite	7,44
„ „ Alkylnitrate	7,59

Der Autor hat ferner [3]) seine Studie auf die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im *gelösten* Zustande ausgedehnt und dabei die Isomerie der Diazotate und Isodiazotate erörtert (s. u. Abschnitt III, Geometrische Isomerie inactiver Verbindungen).

[1]) W. Muthmann, Ber. **31**, 1880. Vgl. G. Schröter, Ber. **31**, 2189 und Ann. Chem. **303**, 115. — [2]) Ber. **31**, 1366; Zeitschr. physik. Chem. **25**, 576—650; **26**, 47—77. — [3]) Daselbst, S. 1465—1477.

Digitized by Google

II. Optische Isomerie.

Allgemeines.

Von literarischen Erscheinungen ist in erster Linie zu nennen:

H. Landolt. Das optische Drehungsvermögen. II. Auflage [1]). Vom Verfasser wurden persönlich bearbeitet:

Theil I. Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

Theil II. Physikalische Gesetze der Circularpolarisation.

Theil III. Zahlenwerth des Drehvermögens. Specifische Drehung.

Neu und sehr dankenswerth ist das im Abschnitt über die Zerlegung der Racemkörper durch Pilze von P. Lindner herrührende Capitel über die zu den Spaltungen geeigneten Pilze, deren Reincultur und die Ausführung der Spaltversuche.

W. Marckwald und H. Traube nahmen Theil an den Fragen stereochemischer und krystallographischer Natur.

Theil IV. Apparate und Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung sind von O. Schönrock behandelt worden

Theil V. Praktische Anwendung des optischen Drehungsvermögens von F. Schütt.

Theil VI. Rotationsconstanten activer Körper (über 700 Einzelfälle) stellten zusammen L. Berndt, Th. Posner, Rimbach (ätherische Oele), Thierfelder (Gallenstoffe, Proteïnkörper).

Die speciellen stereochemischen Ausführungen (S. 41—58) bringen die bekannte Entwickelung der Theorie und die Berechnung der Anzahl der optischen Modificationen, sodann die physikalischen und optischen Eigenschaften derselben (S. 59—63), die physiologischen Unterschiede der Antipoden (S. 63—68), die Racemkörper (S. 68—119) und die Configurationsinactiven nicht spaltbarer Modificationen (S. 120—124).

Von H. Landolt ist ferner bearbeitet worden der 8. Abschnitt (*Optische Drehung*) in Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie, I. Bd., 3. Abtheilung, S. 703—789 [2]).

Ueber die Erscheinungen der **Racemie** liegen folgende Abhandlungen vor:

F. St. Kipping u. W. J. Pope. Ueber Racemie und Pseudoracemie [3]). — Auf Grund der bei den Untersuchungen der π-Derivate

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1898, 655 S. — [2]) Daselbst. — [3]) Zeitschr. Kryst. 30, 443—471.

Digitized by Google

des Camphers gewonnenen Resultate kommen die Verfasser zu folgenden Schlüssen: Es giebt *gegenwärtig* nur zwei Classen inactiver fester Substanzen, die sich aus zwei gleichen Antheilen enantiomorpher Isomeren zusammensetzen: 1. solche, die als ein blofses Gemenge anzusehen sind, indem jede der beiden optisch activen Componenten ihre eigene charakteristische Krystallform beibehält (mechanische Trennung möglich); 2. solche, die als *„racemische"* zu bezeichnen sind (optisch inactive, äufserlich compensirende); die erste Gruppe wird *„nichtracemische"* genannt. Schliefslich wird eine dritte, die *„pseudoracemische"* Gruppe eingeführt. Diese Eintheilung wird gerechtfertigt durch die Theorie der Krystallstructur, wie sie von Bravais, Sohnke, Fedorow und Barlow begründet wurde. Die „Pseudoracemie" gilt für jene Fälle, bei denen die krystallographischen Eigenschaften der inactiven Verbindungen denen der activen Bestandtheile so nahe stehen, dafs ihre Unterscheidung Schwierigkeiten macht. Diese Substanzen bestehen aus einer *Verwachsung* von gleichen oder annähernd gleichen Theilen zweier einander enantiomorpher Componenten, von denen jeder seinen charakteristischen Typus der Krystallstructur bewahrt, jedoch so mit dem anderen verwachsen ist, dafs sie ein Krystallindividuum von *nicht homogener* Structur bilden. Der *Schmelzpunkt* einer pseudoracemischen Verbindung ist derselbe, wie der ihrer enantiomorphen Componenten. Die *Löslichkeit* der pseudoracemischen und racemischen Substanz ist verschieden von der der Componenten. Die Anwendung dieser Classification auf verschiedene in der Literatur enthaltene Specialfälle wird schliefslich auch auf die Frage nach dem Verhältnifs der *specifischen Gewichte* ausgedehnt.

F. St. Kipping und W. J. Pope. Ueber Enantiomorphismus [1]). — Die beiden Classen werden folgendermafsen charakterisirt: a) Enantiomorphismus, bedingt durch die chemische Structur der Molekel; umfafst alle Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom. — b) Enantiomorphismus, bedingt durch die Anordnung der Molekeln (Natriumchlorat, Quarz). — Die Untersuchung betrifft die Frage, in welchem Verhältnifs zu einander sich enantiomorphe Krystalle der letzteren Art absetzen: beim Natriumchlorat zeigt sich durchschnittlich eine *gleiche* Anzahl der beiden enantiomorphen Krystalle. Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff (z. B. d-Glucose) beeinflussen dieses Verhältnifs: mehr als doppelt so viel links- als rechts-Krystalle schieden sich aus einer Lösung

[1]) Zeitschr. Kryst. 30, 472—484.

Digitized by Google

mit 20 Proc. Dextrose ab. Auch der Mannit (fast ganz inactiv) übt einen ebenso grofsen Einflufs aus wie die Dextrose. Isodulcit liefert eine gröfsere Anzahl rechts-Natriumchloratkrystalle als linke, Dulcit dagegen fast eine gleiche Anzahl beider. Es werden folgende Schlüsse gezogen. 1. Läfst man eine Substanz, die im amorphen Zustande nicht enantiomorph, im krystallinischen hingegen enantiomorph ist, unter solchen Bedingungen krystallisiren, dafs kein enantiomorpher Einflufs stattfindet, so werden durchschnittlich gleichviel Krystalle beider Arten ausgeschieden. — 2. Läfst man eine im amorphen Zustande nicht, wohl aber im krystallisirten, enantiomorphe Substanz krystallisiren, so kann das mittlere Verhältnifs der sich absetzenden Krystalle beiderlei Art dadurch ungleich gemacht werden, dafs man in die krystallisirende Lösung eine Substanz einführt, welche im amorphen Zustande enantiomorph ist. — 3. Das Herabsetzen des Verhältnisses der rechten Krystalle gegenüber den linken des Natriumchlorats hängt nicht direct ab von dem specifischen Drehungsvermögen der gelösten Substanz. In zweifelhaften Fällen könnte man feststellen, ob eine Substanz im amorphen Zustande enantiomorph ist, indem man die Krystalle des aus ihrer wässerigen Lösung ausgeschiedenen Natriumchlorats untersucht. — 4. Der Enantiomorphismus chemischer Natur einer Substanz kann den Enantiomorphismus rein physikalischer oder krystallographischer Natur einer anderen Substanz beeinflussen.

A. Ladenburg. Partielle Racemie [1]). — Diese als eine Verbindung *unvollkommener* Spiegelbilder aufzufassen, soll ebenso, wie die *wahren* Racemkörper sie besitzen, eine Umwandlungstemperatur im Sinne van 't Hoff's zeigen. Zum Studium der Frage wurde *pyroweinsaures Chinin* gewählt. Das bei 0°, 18° und bei 30° aus alkoholischer Lösung erhaltene Salz lieferte stets eine inactive Säure. Das Salz der inactiven Säure schmilzt bei 174 bis 175°, das der d-Säure bei 169 bis 171°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 18° von ersterem 3,2, von letzterer 4,2 Thle. Diese Beobachtungen bestimmen den Verfasser zu der Ansicht, dafs das Salz der i-Säure ein einheitliches ist, somit die *partielle* Racemie der ihm zu Grunde liegenden Säure erwiesen wäre. Aus Alkohol von 70° krystallisirt dagegen ein Salz, deren Säure eine deutliche, wenn auch schwache *Rechtsdrehung* zeigt. Der Verfasser begründet ferner speciell die von ihm für das *flüssige* inactive *Coniin* behauptete *Racemie* und weist verschiedene Einwände zurück.

[1]) Ber. **31**, 524—528; vgl. auch daselbst, S. 1969.

Digitized by Google

A. Ladenburg und W. Herz. Ueber partielle Racemie [1]). — Durch Rotations- und Löslichkeitsbestimmungen wird nachgewiesen, dafs das Chininsalz der i-Brenzweinsäure kein Gemisch der Salze der d- und l-Säure ist, sondern das Salz einer *einheitlichen*, der *racemischen* Säure, was von den Autoren für einen weiteren Fall der partiellen Racemie angesehen wird: Verbindung zweier Körper, die nur *theilweise* Spiegelbilder sind.

A. Ladenburg und G. Doctor [2]) erhielten in dem aus Traubensäure (1 Mol.) und Strychnin (2 Mol.) hergestellten neutralen Salz ein sicheres Beispiel für die Existenz halbracemischer Verbindungen. Die aus dem Salz regenerirte Säure war völlig inactiv. Die folgende Tabelle giebt den Vergleich der Eigenschaften:

Strychninsalz der	Schmelzp.	Krystallwasser	Löslichkeit in H_2O bei 20°	Löslichkeit in H_2O bei 40°	D in C_6H_6 bei 20°
Traubensäure . .	222°	$6^1/_2$ Mol.	2,45	3,69	1,4696
d-Weinsäure . . .	228°	7 „	2,03	3,11	1,5429
l-Weinsäure . . .	242°	$3^1/_2$ „	1,70	2,06	1,6080

Das molekulare Gemisch von d- und l-weinsaurem Strychnin schmilzt bei 234°. Die wässerige Lösung dieses Gemisches läfst traubensaures Strychnin auskrystallisiren, Schmelzp. 222°. — Eine Umwandlungstemperatur aufzufinden gelang nicht.

F. W. Küster. Ueber Racemkörper [3]). — Verfasser weist in analoger Art am Beispiel des valeriansauren Silbers durch den Vergleich der Löslichkeit von l- (0,684) und von r- (1,182 Thle.) nach, dafs auch in *nicht krystallisirter* Form Racemkörper vorkommen. Es wird ferner gezeigt, wie durch Löslichkeitsbestimmungen auch bei *flüssigen* Racemkörpern der Entscheid zu bringen ist, ob eine r-Verbindung oder eine d-l-Mischung oder eine gegenseitige Lösung beider vorliegt. Das flüssige *Coniin* beispielsweise besteht bei Zimmertemperatur aus mindestens 30 Proc. r- und höchstens 70 Proc. d-l-Coniin. Das Zustandekommen der Racemkörper und die Voraussicht von „partieller Racemie“ construirt sich der Autor folgendermafsen. Es spielt hierbei nicht die „Bindung chemischer Valenzen“ eine Rolle, sondern der Umstand, dafs im Kampf ums Dasein von den möglichen und deshalb in der Lösung vorhandenen Molekularcomplexen die in sich am besten abgeschlossenen und deshalb beständigsten am ehesten bis zu der zur Abscheidung erforderlichen Concentration sich an-

[1]) Ber. 31, 937—938. — [2]) Daselbst, S. 1969—1971. — [3]) Daselbst, S. 1847—1853.

Digitized by Google

reichern und dann durch Abscheidung erhalten bleiben. Molekularcomplexe werden nun im Allgemeinen als um so beständiger angesehen, je symmetrischer sie sind; deshalb werden Molekeln, die vollständige Spiegelbilder sind, am leichtesten zu solchen Complexen zusammentreten, während die Neigung zur Bildung letzterer geringer und mehr eine „zufällige" werden wird, je mehr die Molekeln aufhören, *vollständige Spiegelbilder* zu sein.

Gelegentlich der Charakteristik von racemischen Verbindungen erklärten F. St. Kipping und W. J. Pope [1]) das Argument, auf welches Ladenburg [2]) die Existenz racemischer Verbindungen begründet wissen will, auf Grund ihrer experimentellen Prüfungen für *werthlos*. Aus Gemischen des nicht racemischen inactiven *Natriumammoniumtartrats* mit dem isomeren *d-Tartrat* und des racemischen *inactiven Natriumkaliumtartrats* mit dem entsprechenden *d-Tartrat* scheidet sich in jedem Falle der Ueberschufs des *rechts*drehenden Salzes *zuerst ab*, während die Hauptmenge der *äufserlich compensirten* Stoffe in den Mutterlaugen bleibt.

W. Marckwald und A. Chwolles. Ueber die Theorie der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch active Körper [3]). — Die Annahme Pasteur's, dafs es sich bei solchen Spaltungen um eine Verschiedenheit der Affinitäten, z. B. der beiden optisch activen Säuren zu der activen Base handele, ist mit den modernen Lehren nicht mehr vereinbar. Denn die lediglich optisch verschiedenen enantiomorphen Configurationen entsprechenden Isomeren müssen gleiche Löslichkeit, gleiche Affinitätsgröfse besitzen. Der Nachweis hierfür ist auf drei Wegen erbracht worden: Saures *d-weinsaures* und saures *l-weinsaures Cinchonin* verursachen dieselbe Siedepunktserhöhung in Wasser; die Verseifungsgeschwindigkeit von *d-* und *l-weinsaurem Methylester* durch *Nicotin* ist gleich; *r-Methyläthylessigsäure* und *r-Mandelsäure*, zur Hälfte mit *Brucin* neutralisirt, gaben an Aether optisch *inactive* Säuren ab. Die Trennung beruht also theoretisch darauf, dafs die *Spiegelbildisomerie* der racemischen Producte durch die Salzbildung mit der activen Base *aufgehoben* wird. Danach brauchen diese Salze nicht mehr zu gleichen Theilen auszukrystallisiren, denn sie können *verschiedene Löslichkeit* haben.

A. F. Holleman [4]) hat die Einwirkung von Alkalien auf folgende active Säuren untersucht: d-Phenylglycolsäure, C_6H_5.CH(OH).COOH, wird racemisirt.

---

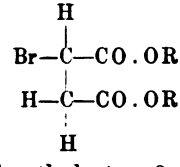
[1]) Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 199, S. 219. — [2]) Ber. 27, 3065. — [3]) Daselbst 31, 783—790. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 323—328.

Digitized by Google

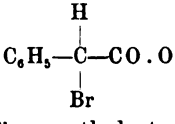
100 g Chloroform lösen bei 15° 0,877 r- 0,952 d- bezw. l-Säure,
„ „ „ „ 25° 1,07 „ 1,328 „ „ „

Säuren racemisiren nicht, auch nicht kaltes Alkali. Erstere sprengen beim Kochen die d-Säure in Ameisensäure und Benzaldehyd. — Versuche mit Schleimsäure, deren Methyläther bei 203° schmilzt, waren ergebnifslos. Die active Schleimsäure bildet ein charakteristisches Kaliumsalz, für die inactive Säure fehlt ein mikrochemisches Charakteristicum. — Zuckersäure wurde in Mannozuckersäure umgewandelt, dabei traten Zersetzungen auf. — Campher- und Chininsäure wurden nicht racemisirt.

P. Walden. Ueber Autoracemisirung[1]):



1. *d-Brombernsteinsäure*dimethylester, 2. -diäthylester, 3. -dipropyl-, 4. -diisopropylester wurden nach *längerem Aufbewahren* auf ihre Drehungsvermögen untersucht. Obwohl die Dichte, die Zusammensetzung, das Brechungsvermögen sich nicht geändert hatten, war bei 1. ein Rückgang für $[\alpha]_D$ von 48,30° bezw. 50,83° auf 36,6°, bei 2. von 40,96° auf 9,0°, bei 3. von 1,2° auf $\pm$ 0° eingetreten. Nur 4. (die *Isopropyl*verbindung) hatte sich *nicht* geändert: $[\alpha]_D = +38{,}05$ bezw. 38,38°. Ebenso wurde keine nennenswerthe Aenderung beobachtet bei 5. d-Chlorbernsteinsäuredimethylester, 6. -diisopropylester, 7. Acetäpfelsäuredimethylester, 8. Isobutyryläpfelsäurediäthylester, 9. d-Brompropionsäureisobutylester ging von 3,55 auf 0,08° zurück, 10. d-Chlorpropionsäuremethylester nur von 19,01 auf 18,84° (also unverändert):



11. d-Phenylbromessigsäuremethylester von + 29,82 auf $\pm$ 0°, 12. d-Phenylbromessigsäureisobutylester von + 9,77 auf 4,66°, 13. d-Phenylbromessigsäure von + 45,4 auf + 0°, 14. d-Phenylchloressigsäureäthylester von + 29,2 auf 28,1°, 15. l-Mandelsäureäthylester von — 138,75 auf — 139°, 16. Isovaleryl-l-Mandelsäureäthylester von — 102,3 auf — 101,8°. Die Zeit des Stehens der

[1]) Ber. 31, 1416—1422.

Digitized by Google

Präparate betrug meist *drei Jahre*. Die partielle oder vollkommene Inactivirung stellt insofern eine *bleibende* Veränderung der Individuen dar, als weder Umfractioniren noch Umkrystallisiren den anfänglichen Drehwerth wieder herbeiführte.

P. Walden hat seine Studien über die optische Activität durch neue Beobachtungen ergänzt und unter dem Titel: „Materialien zum Studium der optischen Isomerie" zusammengefafst [1]). Sie gipfeln in dem Nachweis der *Allgemeingültigkeit* der Le Bel-van 't Hoff'schen Hypothese und in der *Unzulässigkeit* bezw. Unhaltbarkeit der Guye'schen Hypothese vom „*Asymmetrieproduct*". Insbesondere sind die Einwände gegen die ersten Hypothesen 1. vermeintliche Activität der Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure, 2. die des Tannins widerlegt und 3. ist insbesondere durch das Studium zahlreicher Halogenverbindungen die Frage der Gleichwerthigkeit *aller* Gruppen bei der Bildung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms bejaht. Die Ergebnisse, welche der Verfasser bei der Anwendung dreier Methoden [Experimentaleinzelheiten bereits früher referirt] [2]) erhielt, führen ihn zu folgenden Schlüssen: a) Die gröfstentheils an Aepfelsäurederivaten studirten Reactionen mit der NH_2-, Cl-, Br-, OH-Gruppe sind auch allgemeiner anwendbar [3]). b) Diese Reactionen dienen zur Diagnose des optisch activen Hydroxyls. c) Sie lassen auf die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit des gegenseitigen Ueberganges optischer Antipoden auch bei *anderen* Reactionen schliefsen, z. B. Camphergruppe:

d-Borneol . . .	$C_{10}H_{17}.OH$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{17}.NH_2$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{17}Cl$	
$[\alpha]_D$	$+38{,}45^0$	$-18{,}6^0$	-23^0	
d-Menthon . .	$C_{10}H_{18}O$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{18}:NOH$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{19}.NH_2$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{19}.OH$
$[\alpha]_D$	$+28^0$	$-9{,}21^0$	$-9{,}26^0$	-50^0
d-Campher . .	d-$C_{10}H_{16}O$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{16}:NOH$	$\longrightarrow$ $C_{10}H_{16}Cl_2$	$\longrightarrow$ α-$C_{10}H_{14}Cl_2O$
$[\alpha]_D$	$+44^0$	-42^0	-16^0	$+46^0$.

Aehnliches findet sich in der Zuckergruppe. d) Die *normale* Hydroxylirung der Chloride tritt ein bei Verwendung von *Kalium*hydroxyd, Umlagerung dagegen bei der Wirkung des Silberoxyds. Die Ansichten des Verfassers über den *Mechanismus* dieser Reactionen können im Auszug nicht wiedergegeben werden. Es sei nur hervorgehoben, dafs zur *Ersetzung* einer der vier Gruppen am activen asymmetrischen Kohlenstoffatom nur solche Reagentien befähigt sind, die *mit* der zu ersetzenden Gruppe *labile* Verbindungen bilden, die dann *intra*molekulare Umlagerungen erleiden und das *active* Substitutionsproduct geben, wenn bei der Um-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 483, 632, 767. — [2]) Ber. **29**, 113; **30**, 2795, 3146. — [3]) Vgl. Chem. Soc. J. **69**, 837.

Digitized by Google

lagerung die reagirende Valenz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms *ohne Unterbrechung* gebunden bleibt. Schliefslich wird noch die *katalytische* Wirkung der angewandten Reagentien discutirt.

L. Tschugaeff. Untersuchungen über optische Activität[1]). — Ph. Guye hatte bekanntlich sein Gesetz vom Asymmetrieproduct auf die Hypothese gegründet, dafs das Drehungsvermögen jeder activen Substanz ihrem Asymmetriegrade proportional ist und nur durch die *Masse* der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Radicale bedingt sei. Während die ersten Beobachtungsreihen damit übereinstimmten, wurde durch eingehendere Untersuchungen von Frankland, Mac Gregor, Purdie, Walker, Walden, Binz, Goldschmidt, Freund, Wharton, Freundler nachgewiesen, dafs der übereinstimmende Verlauf der beiden Functionen: Drehvermögen und Asymmetrieproduct, im Allgemeinen nur *ausnahmsweise* vorkommt. Insbesondere wurde der starke Einfluſs der Metamerie, Isomerie und der Stereoisomerie auf das Drehvermögen erkannt. Guye selbst gab dann neuerdings zu, dafs seine Theorie nur für *streng homologe* Reihen gültig sei. Um das Material vergleichen zu können, ist nach Tschugaeff die Molekularrotation (I.) und nicht das specifische Drehungsvermögen (II)

$$\text{I. } [M]_D = M.[\alpha]_D \qquad \text{II. } [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l.d}$$

heranzuziehen. Aus seinen Beobachtungen an den *Mentholestern* wurde eine Gesetzmäfsigkeit abgeleitet: $[\alpha]_D$ erreicht schon beim *Ameisen*säureester seinen *Maximal*werth, sinkt dann anscheinend ohne Regelmäfsigkeit, die *Molekularrotation* aber erreicht schon beim *Essigester* ihren Grenzwerth und bleibt mit durchschnittlich 157,8 sehr annähernd constant bis zum Caprylester:

Substanz	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d_4^{20}	Siedep. bei 15 mm
Menthol	— 50,0	— 78,0	—	—
Ameisensäureester . .	— 79,52	— 146,3	0,9359	98
Essigsäureester . . .	— 79,42	— 157,3	0,9185	108
Propionsäureester . .	— 75,51	— 160,2	0,9184	118
n-Buttersäureester . .	— 69,52	— 156,9	0,9114	129
n-Valeriansäureester .	— 65,55	— 157,3	0,9074	141
n-Capronsäureester .	— 62,07	— 157,7	0,9033	153
n-Heptylsäureester .	— 58,85	— 157,7	0,9006	165
n-Caprylsäureester .	— 55,25	— 155,8	0,8977	175

[1]) Ber. **31**, 360, vgl. 1775 ff.

Digitized by Google

Die Beobachtungen von Guye und Chavanne[1]) an den Estern des *l-Amylalkohols* ergeben eine analoge Constante von —4,33 im Mittel vom Butter- bis zum Stearinester. Auch in anderen, allerdings noch lückenhaften, Gruppen liefs sich eine Constanz für $[M]_D$ bei den höheren Estern nachweisen. Dieser Grenzwerth wird aber in den einzelnen Gruppen bei sehr verschiedenen Punkten erreicht. Es läfst sich mithin die beobachtete Regelmäfsigkeit dahin zusammenfassen: In jeder Reihe homologer Derivate irgend einer asymmetrischen Substanz tritt, wenigstens in gewissen Grenzen, eine umgekehrte Proportionalität zwischen den Werthen des specifischen Drehungsvermögens und den entsprechenden Molekulargewichten auf. — Zur weiteren Stütze seines Gesetzes zieht der Autor[2]) die l-Borneolester heran:

Substanz	$[M]_D$	Substanz	$[M]_D$
l-Borneol . . .	—60,0	Butyrat	— 87,8
Formiat . . .	— 73,6	n-Valerat . . .	— 88,2
Acetat	— 87,0	n-Caprylat . .	— 88,1
Propionat . . .	— 88,2		

Er macht ferner auf den Fall des β-Amyrins, $C_{30}H_{49}.OH$, aufmerksam:

Acetat . . . . . $[M]_D = 361{,}8$,
Palmitat . . . . $= 367{,}8$.

Der Einfluſs des *Benzol*complexes auf die Aenderung des Drehwerthes activer Substanzen hängt ab von der *Entfernung* desselben vom activen Complex, wie folgende Beispiele zeigen:

Substanz	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Substanz	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Menthol	—50,0°	— 78,0°	l-Amylalkohol[3]) . .	—4,5°	— 3,96°
Benzoylester	—90,9°	—236,3°	Benzoylester	+4,96°	+ 9,52°
Phenylacetylester . .	—69,57°	—190,7°	Phenylacetylester . .	+2,84°	+ 7,91°
Phenylpropionylester	—56,21°	—161,9°	Phenylpropionylester	+2,15°	+ 4,73°
o-Toluylester	—84,42°	—231,3°	o-Toluylester	+4,55°	+ 9,37°
m-Toluylester . . .	—87,94°	—241,0°	—	—	—
p-Toluylester	—92,15°	—252,0°	p-Toluylester	+5,20°	+10,71°

Auf Grund von Beobachtungen an Xanthogen- und Schwefligsäureestern glaubt Tschugaeff den Satz aufstellen zu können: „Je näher ein inactiver Substituent bei einem asymmetrischen Complex

[1]) Compt. rend. **119**, 906. — [2]) Ber. **31**, 1775. — [3]) Berechnet nach Guye und Chavanne, Bull. soc. chim. **15**, 177.

Digitized by Google

sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung. Mit allmählicher Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schliefslich ganz zu verschwinden.

Ferner äufserte sich L. Tschugaeff[1]) gegenüber der Ansicht von Crompton[2]) dahin, dafs die Association der Flüssigkeiten in der Erscheinung der constanten Multirotation keine wesentliche Rolle spielt. Volumenmessungen ergaben z. B. für verschiedene Mentholester keine Association, ferner liefs sich auch für den Amylalkohol und seine Ester keine Associationsabnahme nachweisen, wie sie nach Crompton dem Verlauf der Drehung entsprechen müfste (Alkohol links-, Ester rechtsdrehend mit allmählicher Vergröfserung in den homologen Reihen).

J. Traube. Ueber Molekulargewichte fester Stoffe[3]). — Es wird in einer Tabelle gezeigt, dafs die festen organischen Stoffe meist aus Doppelmolekeln bestehen, und sodann auf die von Walden[4]) für die Aepfel-, Wein-, Glutamin- und Mandelsäuren bestimmten Volumenwerthe nach der Gleichung:

$$x = 1 + \frac{25{,}9 - \varphi}{12{,}95},$$

x auf 1,6 bis 2,0 berechnet. Es bestehen also nicht nur die racemischen, sondern auch die activen Formen im festen Zustande aus Doppelmolekeln.

H. Traube. Ueber das optische Drehungsvermögen von Körpern im krystallisirten und amorphen Zustande[5]). — Beim weinsauren Antimonoxydcinchonin, $(C_{13}H_{22}ON_2)_2(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 5H_2O$, hexagonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch, ergab sich $[\alpha]_D$ für die krystallinische Substanz + 9,79, für amorphe bei 1 mm + 4° 14′. Die Drehung ist also bei den Krystallen $2^1/_2$ mal so stark wie die molekulare. — Saures äpfelsaures Zink, $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$, tetragonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch; 1 mm Schicht amorph: $[\alpha]_D = -0{,}55°$; krystallinisch −3,06°.

R. Pribram und C. Glücksmann. Ueber den Zusammenhang zwischen Volumenänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen[6]). — Da sehr häufig Zustandsänderungen der Lösungen eintreten, die sich bei der graphischen Darstellung des optischen Verhaltens in Knicken der Curven darstellen, darf man nie über die wirkliche Beobachtung hinausgehen. Ein Bei-

[1]) Ber. 31, 2451—2454. — [2]) Chem. Soc. J. 71, 946. — [3]) Ber. 31, 130—137. — [4]) Ber. 29, 1699; vgl. A. Fock, Ber. 31, 506; J. Traube, Ber. 31, 1081. — [5]) Jahrb. f. Mineral. 11, Beilageband, S. 623—630. — [6]) Monatsh. Chem. 19, 122—137 (III); 161—170 (IV); 171—177 (V).

Digitized by Google

spiel, dafs die active Substanz bei verschiedenen Concentrationen verschiedenen Gesetzen gehorcht und mithin durch „pseudo-isallaktische" Drehungslinien sich charakterisirt, ist die *Weinsäure*. Knicke treten auf bei 1,116 Proc., 4,699 Proc. und bei 36 Proc. Die Ursachen sind nicht aufgeklärt. Weitere Beobachtungen beziehen sich auf Weinsäure und Nicotin, Kaliumtartrat, Rubidiumtartrat, Natriumtartrat.

Ph. Guye und J. Gerschgorin. Untersuchungen über das Drehvermögen der optisch activen Isomeren [1]). — Aus den Zahlenwerthen, die die Bestimmung der Dichte, Molekularbrechung und der Drehung ergab, werden folgende Regeln abgeleitet: In homologen Reihen mit zunehmenden Drehwerthen hat der Isopropylester eine gröfsere Drehung als der n-Propylester, umgekehrt bei Reihen mit abnehmenden Drehwerthen:

	Valeriansäureester	Capronsäureester	Amyläther
n-Propyl	+ 1,99	+ 1,87	—
i-Propyl	+ 2,54	+ 2,10	—
n-Butyl	+ 1,86	+ 1,61	+ 2,99
i-Butyl	+ 1,41	+ 1,28	+ 2,69
sec. Butyl	+ 2,12	+ 1,88	+ 30,2

Die Reihenfolge der Einflüsse ist Isopropyl < sec. Butyl < Propyl < n-Butyl < i-Butyl.

Stellungsisomerie und *optische Activität*. Es wurden von P. Frankland und J. Mac Crae [2]) folgende Körper untersucht:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ 20°	$[\alpha]_D$ 100°
Diäthyltartrat	—	+ 7,66°	+ 15,77°
Monobenzoyldiäthyltartrat	66 – 66,5°	+ 20,71° [3])	+ 17,69°
Mono-o-toluyldiäthyltartrat	32,5°	+ 11,82°	+ 10,88°
Mono-m-toluyldiäthyltartrat . . .	56°	+ 13,59°	+ 12,57°
Mono-p-toluyldiäthyltartrat	94°	—	+ 15,85°

Die Molekulargewichte waren alle nach der kryoskopischen Bestimmung normal. In Eisessig ist die Drehung geringer als im

[1]) Arch. sc. phys. nat. (4) 4, 113—124; 203—217. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 307—329. — [3]) bei 24°.

Digitized by Google

geschmolzenen Zustande. In den Acidylderivaten fällt der Drehwerth beim Erwärmen.

P. Frankland und Th. St. Patterson. Einfluſs der Mono-, Di- und Trichloracetylgruppen auf das Drehungsvermögen von Methyl- und Aethylglyceraten und Tartraten [1]). — In alle Ester lieſsen sich *zwei* Acidylgruppen einführen, nur in die Tartrate konnte der Trichloracetylrest nur *einmal* eingeführt werden. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Drehwerthe für Methyl-, Aethyl- und Diacetylglycerate sind aus den Zahlen von Frankland und MacGregor [2]) berechnet. Da Freundler für Dimonochloracetylweinsäuremethyl(I.)- und -äthylester(II.) andere Werthe fand, als die Verfasser, so wurden die Verbindungen aufs Neue dargestellt und zeigten die früher mitgetheilten Drehwerthe [P. Frankland und A. Turnbull [3])]:

I. Schmelzp. 55°. $[\alpha]_D = -0{,}68°$ bei 18°,
II. $[\alpha]_D = +7{,}76°$ bei 20°; anderes Präparat: Schmelzp. 27°, $[\alpha]_D = +7{,}61°$.

Monochloracetylweinsäureäthylester: $[\alpha]_D = +11{,}44$ bei 20°.

	bei 15°	bei 100°	Siedepunkt	*b* in mm	Schmelzpunkt
Methylglycerat	— 4,80°	— 8,31°	—	—	—
Methyldiacetylglycerat	— 12,04°	— 19,24°	—	—	—
Methyldimonochloracetylglycerat	— 12,91°	— 17,99°	197°	15	43—44°
Methyldidichloracetylglycerat .	— 13,96°	— 17,18°	200°	20	—
Methylditrichloracetylglycerat .	— 14,20°	— 15,30°	199–200°	15	—
Aethylglycerat	— 9,18°	— 12,55°	—	—	—
Aethyldiacetylglycerat	— 16,31°	— 23,09°	—	—	—
Aethyldimonochloracetylglycerat	— 16.80°	— 22,08°	198°	15	—
Aethyldidichloracetylglycerat . .	— 18,20°	— 21,10°	203°	15	—
Aethylditrichloracetylglycerat .	— 18,70°	— 18,40°	202°	15	—
Methyltartrat	+ 2,14°	+ 5,99°	—	—	48°
Methyldiacetyltartrat	[— 15,1°] [4])	—	—	—	103°
Methyldimonochloracetyltartrat .	— 0,62°	+ 2,57°	217°	18	55°
Methyldidichloracetyltartrat . .	+ 11,9°	+ 10,9°	220–221°	15	64—65°
Methylmonotrichloracetyltartrat	+ 8,4°	+ 10,15°	—	—	79—80°
Aethyltartrat	+ 7,66°	+ 13,29°	—	—	—
Aethyldiacetyltartrat	—	—	—	—	66,5°
Aethyldimonochloracetyltartrat .	+ 7,67°	+ 11,81°	217°	15	27°
Aethyldidichloracetyltartrat . .	+ 16,3°	+ 17,08°	225°	15	—
Aethylmonotrichloracetyltartrat .	+ 15,5°	+ 17,6°	185°	16	—

[1]) Chem. Soc. J. 73, 181—198. — [2]) Daselbst 65, 768. — [3]) Daselbst 73, 203. — [4]) Bei 25° in absolut ätherischer Lösung.

Digitized by Google

P. Walden. Ueber die vermeintliche Identität des *Tannins* mit der *α-Digallussäure* [1]). — Er erinnerte zunächst daran, dafs nicht Günther (1895) der erste war, der die *optische Activität* des *Tannins* constatirte, sondern F. Flawitzky [1890] [2]). Die nach Schiff dargestellte *α-Digallussäure* ist optisch *inactiv*. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben für dieselbe die *normale*, für *Tannin* die *verdoppelte* bis *vierfache* Gröfse. Auch die bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, beim Titriren, bei der Lichtabsorption gewonnenen Resultate sprechen dafür, dafs beides *grundverschiedene* Körper sind. Ferner werden Beobachtungen mitgetheilt über das *Coaguliren* von *Tannin*, *Tannigen* und das *Nichtcoaguliren* von *Digallussäure*.

Gallotanninsäure. Aus Proben mit $[\alpha]_D = +11^0$ und $+74{,}2^0$ gelang es, eine homogene Gallotanninsäure mit $[\alpha]_D$ annähernd $+75^0$ zu isoliren durch Verwendung von Aceton. Acetylgallotanninsäure ($c = 1$, $t = 15^0$), $[\alpha]_D = +10^0$ (Aceton), $+5^0$ (Chloroform), $+10^0$ (Essigester), $+10^0$ (Essigsäure), $+16{,}6^0$ (Essigsäure + Alkohol). — Chiningallotannat ($c = 0{,}5$; $t = 15^0$), $[\alpha]_D = -40{,}1^0$ (Methylalkohol). O. Rosenheim und P. Schidrowitz [3]) verwerfen, ebenso wie P. Walden, die Schiff'sche Constitutionsformel. Das specifische Drehungsvermögen der Gallotanninsäure wird durch drei Factoren beeinflufst: 1. Concentration. Wasser, $c = 1$, 0,5 und 0,25: $[\alpha]_D = +75{,}2^0$, bei höheren Concentrationen findet geringe Abnahme statt, die nicht genau zu bestimmen ist; 2. Lösungsmittel ($t = 15^0$), $c = 1$:

	$[\alpha]_D$
Wasser	$+75{,}2^0$
Alkohol	$+15{,}0^0$
Aceton	$+11{,}6^0$
Aceton 50 Proc., Aether 50 Proc.	$+11{,}6^0$
„ „ „ Acetessigester 50 Proc.	$+12{,}3^0$
„ „ „ Benzol 50 Proc.	$+16{,}6^0$
„ „ „ Chloroform 50 Proc.	$+14{,}3^0$
Aethylacetat	$+8{,}3^0$
Acetessigester	$+12{,}6^0$
Aceton 80 Proc., Tetrachlorkohlenstoff 20 Proc.	$\pm 0{,}0^0$.

3. Für optisch inactive Substanzen ergaben sich folgende Beziehungen: Mineralsäuren und Borsäure ändern $[\alpha]_D$ nicht, bringen dagegen den Werth auf den ursprünglichen, falls alkalisch reagirende Stoffe zugegen sind. — Essigsäure erniedrigt (Bildung von Acetyl-

[1]) Ber. 31, 3167—3174. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 22, 362; vgl. daselbst 30, 339. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 878.

Digitized by Google

derivat s. oben). — Gallussäure ändert nicht. — Ammoniak verändert aufserordentlich stark. — Salze erniedrigen im Allgemeinen bis zu einem Minimum, dann tritt wieder Zunahme ein. Es hängt dies von der Natur des Salzes ab. Zwischen dem Molekulargewicht des Salzes und dem Minimum des Drehungsvermögens besteht in weiten Grenzen eine Beziehung. Das molekulare Drehungsvermögen des Gemisches von Salz und Gallotanninsäure bleibt constant und annähernd so grofs, wie das molekulare Drehungsvermögen der letzteren. Für Wolframate und Borate ist das Minimum besonders klein, für Kalium- und Natriumbicarbonat kleiner als für die neutral reagirenden Lösungen dieser und ähnlicher Salze [1]).

Ehe wir zur Besprechung der *Einzelgruppen* in der Reihenfolge wie in den Vorjahren übergehen, soll noch die Beobachtung von P. Soltsien [2]) über die Activität des *Paraffinöls* aus der *Naphta* von Romany (Baku) erwähnt werden: Eine Fraction ($d = 0{,}86775$ bei 15°) drehte $+1°1'$, eine andere ($d = 0{,}862$ bei 15°) drehte $+1{,}6°$ im 200 mm Rohr.

Specielle Fälle.

Derivate einwerthiger Alkohole.

P. Walden [3]) bestimmte folgende *Ester* des *l-Amylalkohols*

$X.CO.O.CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$		$X<\begin{matrix}CO.OC_5H_{11}\\CO.OC_5H_{11}\end{matrix}$	
	$[M]_D$		$[M]_D$
Bromessigsäure	$+5{,}75°$	Oxalsäure	$+11{,}78°$
Brompropionsäure . . .	$+5{,}41°$	Malonsäure	$+8{,}09°$
Glycolsäure	$+3{,}67°$	Glutarsäure	$+9{,}54°$
α-Oxybuttersäure	$+4{,}82°$	Korksäure	$+8{,}76°$
α-Oxyisobuttersäure . . .	$+5{,}06°$	Sebacinsäure	$+9{,}18°$
Propionsäure	$+3{,}96°$	Aethylmalonsäure	$+9{,}26°$
Buttersäure	$+4{,}43°$	i-Aethylmalonsäure . . .	$+9{,}98°$

A. Brjuchenko [4]) stellte von *demselben* optisch activen *Amylalkohol* ausgehend den *Aethylisoamylthioäther* dar und addirte an ihn *Jodmethyl* zu:

[1]) Chem. Soc. J. **73**, 885—893. — [2]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. **4**, 464. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 767—794. — [4]) Ber. **31**, 3176—3182.

Digitized by Google

$$C_2H_5—S—C_5H_{11} + J—CH_3 = C_2H_5—\overset{\overset{J}{|}}{S}—C_5H_{11}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

$[\alpha]_D = +4{,}88^0$ bei 18^0 (H_2O 18 Proc.) bezw. $[\alpha]_D = +13{,}91^0$ bei 19^0 (H_2O 28 Proc.). Aus *Methyl*isoamylthioäther und Jod*äthyl* ergab sich *derselbe* Körper:

$$CH_3—S—C_5H_{11} + J—C_2H_5 = CH_3—\overset{\overset{J}{|}}{S}—C_5H_{11}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_2H_5$$

$[\alpha]_D = +13{,}90^0$ bei 19^0 (H_2O 38 Proc.). Die Sulfinäther haben die einfache Molekulargröfse; der „asymmetrische" *Schwefel* beeinflufst mithin als solcher die Drehgröfse nicht.

Der synthetisch gewonnnene Alkohol: *Allylmethyltertiärbutylcarbinol*:

$$(CH_3)_3C—\overset{\overset{OH}{|}}{C}—CH_2—CH=CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

war natürlich optisch inactiv. A. Gnedin[1]).

Derivate zweiwerthiger Alkohole.

Milchsäure. Elektrolytische Dissociation des Ca-, Cu-Salzes. P. Calame[2]).

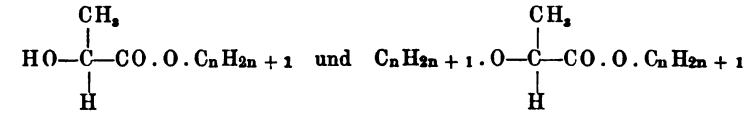
Antimonnatriumlactat, $SbO(C_3H_5O_3)_2 . NaC_3H_5O_3$. C. H. Böhringer, Sohn[3]).

Optisch active *Alkyloxypropionsäuren* studirten Th. Purdie und G. D. Lander[4]).

Natrium*alkylate* wurden mit *α-Chlorpropionsäureester* umgesetzt, die Alkyloxyester wurden verseift, die *Säuren* in die *Cinchonidin-* bezw. *Morphin*salze verwandelt und diese krystallisirt. *Aethoxypropionsäure* konnte durch *beide* Basen gespalten werden, durch *Morphin* am besten. Für die übrigen eignet sich nur letzteres Alkaloid. Die Drehwerthe sind sehr hoch und rechtfertigen daher die früher gemachte Annahme, dafs die Bildung der *Alkyloxyäther* bei der *Milchsäure* und anderen *Oxysäuren* die Ursache der beobachteten abnormen Drehwerthe der *Ester* erklärt, welche demnach aus dem *Gemisch* der beiden Typen bestanden:

[1]) J. pr. Chem. 57, 104. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 407. — [3]) D. R.-P. Nr. 98939. — [4]) Chem. Soc. J. 73, 862—878.

Digitized by Google



l-α-Methoxypropionsäure, $CH_3O.CH(CH_3).COOH$, aus der synthetischen inactiven Säure mittelst des Morphinsalzes erhalten. $[\alpha]_D = -73{,}93^0$ in 1,25 normaler, $73{,}12^0$ in $^1/_4$ normaler Lösung. Beim Natrium- (Grenzwerth -66^0) und Calciumsalz steigt der Drehwerth bei zunehmender Verdünnung.

d-α-Aethoxypropionsäure, $C_2H_5O.CH(CH_3).COOH$. Die durch Verseifung des synthetischen Esters gewonnene inactive Säure wurde durch die Krystallisation des Cinchonidin- und des Morphinsalzes zerlegt. $[\alpha]_D = +67{,}21^0$ in 2,5 normal-wässeriger Lösung; $+62{,}76^0$ in $^1/_5$ normaler Lösung. Bei den Salzen steigt die Molekulardrehung mit zunehmender Verdünnung. Der Grenzwerth ist etwa 68^0. Ca-Salz $+2H_2O$, Nadeln; Ba-, Na-, Ag-Salz, Nadeln. Drehung des Na-Salzes in Alkohol kleiner als in Wasser, steigt stark mit der Verdünnung. Th. Purdie und G. D. Lander [1]).

d-α-Propoxypropionsäure, $C_3H_7O.CH(CH_3).COOH$. Darstellung wie die Methoxysäure, $[\alpha]_D = +72{,}05^0$ als Grenzwerth bei gröfster Verdünnung. Beim Na- und Ca-Salz steigt die Drehung bei wachsender Verdünnung auf etwa $+80^0$. Inactiver *Propylester*, $C_9H_7O.CH(CH_3).CO.O.C_3H_7$, Siedep. 187 bis 188^0. Inactive Säure bildet Ca-Salz $+H_2O$ (Tafeln) und Ag-Salz [Nadeln] [2]).

Silberlaktat und Isopropyljodid geben neben dem *Milchsäureisopropylester* (60 bis 70 Proc.) etwas *Propoxypropianat* (20 bis 40 Proc.), welches durch fractionirte Verseifung getrennt wurde. Propoxypropionsaures Ca $+2H_2O$; Ag-Salz. Aethyljodid liefert in sehr geringer Menge *Aethylmilchsäureäthylester* neben dem normalen Milchsäureäthylester. Th. Purdie u. G. D. Lander [3]).

d-Chlorpropionsäureisobutylester, $CH_3.CHCl.CO.O.C_4H_9$. Siedep. 175 bis 177^0 bei 760 mm; $D_4^{20} = 1{,}0312$; $[\alpha]_D = +5{,}21^0$. P. Walden [4]).

d-Phenylchloressigsäuremethylester, $C_6H_5.CHCl.CO.O.CH_3$, Darstellung aus der Säure und Alkohol; aus l-Mandelsäureester und Phosphorpentachlorid; aus Phenylchloressigsäurechlorid und Alkohol. Siedep. 178^0 bei 40 mm, $D_4^{20} = 1{,}1882$, $[\alpha]_D = +25{,}67^0$.

d-Phenylbromessigsäurepropylester, $C_6H_5.CHBr.CO.O.C_3H_7$, Siedep. 165^0 bei 20 mm, $[\alpha]_D = +7{,}4$ bei $c = 1$ dcm. P. Walden [5]).

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 862. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 287—301. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 483. — [5]) Daselbst.

Digitized by Google

Derivate dreiwerthiger Alkohole.

Aepfelsäure, $HOCO.CH(OH).CH_2.COOH$. Leitfähigkeit der sauren Salze der i-Säure. W. A. Smith[1]). — Elektrolytische Dissociation des Mg-, Cu-Salzes. P. Calame[2]). — Bestimmung in den Trauben. A. Girard und Lindet[3]). — Einwirkung auf p-Amidophenetol:

Phenetidinhydromalat, $HOCO.C_3H_3(OH).COOH.NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$, Schmelzp. 150°.

p-Aethoxyphenylmalaminsäure, $HOCO.C_2H_3(OH).CONH.C_6H_4.OC_2H_5$, Schmelzp. 160°.

Ag-, Ba-Salz, Aethylester, Schmelzp. 235°; Acetylderivat, Schmelzp. 140°.

G. Campanaro[4]).

Silber*malat* und Isopropyljodid gaben ein Estergemisch (80 Proc. Isopropylmalat, 20 Proc. Isopropoxysuccinat), das bei der Verseifung mit Kali *Isopropylpropoxysuccinat* (I.), $C_{13}H_{24}O_5$, als unverseift nachliefs, während das *Isopropylmalat* verseift wurde. I. $[\alpha]_D = -58{,}47°$, wird mit Baryt zum Ba-Salz vermischt; $[\alpha]_D$ nimmt bei der Verdünnung sehr stark zu.

I. $COOC_3H_7$ / $CH.OC_3H_7$ / $CH_2.COOC_3H_7$

Propoxybernsteinsäure, $[\alpha]_D = -35{,}29°$ bis $-36{,}59°$ (Wasser). Ca-Salz, $[\alpha]_D = -19{,}57°$ (Wasser). Saures K-Salz, $[\alpha]_D = -31{,}78°$; neutrales K-Salz, $[\alpha]_D = -19{,}02°$. Ob die normale oder Isopropylgruppe eingetreten war, wurde nicht entschieden. Aethyljodid liefert mit Silbermalat neben Aethylmalat eine kleine Menge *Aethoxysuccinat*, das nicht rein erhalten wurde. Butyljodid reagirt mit dem Hydroxyl zu einem Ester, der stärker links dreht als der dabei entstehende Aepfelsäurebutylester. Th. Purdie und G. D. Lander[5]).

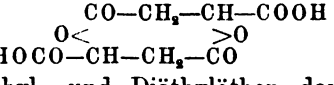
Die racemische Umwandlung des *Ammoniumbimalats*. J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson[6]). — Die Annahme, dafs in einem von Pasteur beobachteten Salz eine „pseudoracemische Form" vorliegt, ist durch die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen hinfällig geworden. Es handelt sich vielmehr um eine Mischung. Isolirte Krystalle bestanden etwa aus $^3/_4$ l- und $^1/_4$ d-Bimalat. Ferner werden Beobachtungen über die Löslichkeit solcher und ähnlicher Mischungen mitgetheilt.

J. H. Aberson. Die *Aepfelsäure* der *Crassulaceen*[7]) (aus Bryophyllum colynicum, Echeveria secunda glauca, Cotyledon,

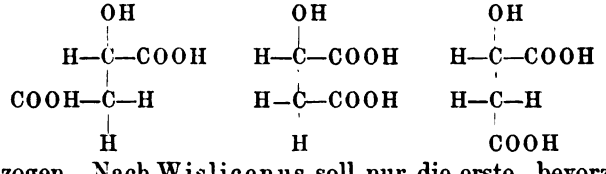
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 232. — [2]) Daselbst 27, 408. — [3]) Bull. soc. chim. 19, 585. — [4]) Gazz. chim. ital. 28, II, 192. — [5]) Chem. Soc. J. 73, 287—301. — [6]) Ber. 31, 528—534. — [7]) Daselbst, S. 1432—1449.

Digitized by Google

Sempervivum tectorium, Sedum purpurescens, Sedum are). — Die Säure (Syrup), Ca-, Ba-, Pb-Salze, Methylester, Amid wurden studirt, Molekulargewicht, Basicität bestimmt und daraus auf Structuridentität mit gewöhnlicher Aepfelsäure geschlossen. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab $[\alpha]_D$ zu $+5{,}9^0$ bis $9{,}8^0$. Nach dem Trocknen bei 110^0 ist $[\alpha]_D = -39{,}5^0$. Es handelt sich dabei offenbar um eine Anhydridbildung, ähnlich der der Milchsäure. Die K- und Na-Salze sind linksdrehend. Der Unterschied dieser Crassulaceensäure (C) von der Vogelbeerenäpfelsäure (V) tritt in folgender Zusammenstellung hervor: V krystallisirt; C nicht. — V giebt leicht, C schwer ein saures Ca-Salz. — V giebt leicht ein krystallisirtes saures Ammonsalz, C nicht. — V giebt bei der Esterificirung leicht Fumarester, C nicht. V dreht in verdünnter wässeriger Lösung und in Acetonlösung nach links; C nach rechts, nur nach dem Trocknen in Acetonlösung nach links. Die Salze von V drehen meist rechts; die von C nach links. V bildet keine lactonartigen Anhydride, C wohl ebenso wie Milchsäure. V giebt bei trockener Destillation *nur* Fumar- und Maleïnsäure, C nur wenig von diesen, hauptsächlich Anhydrid, CO_2, CO und $CH_3.CHO$. Das normale Ca-Salz von V setzt sich beim Kochen krystallinisch ab, in der Kälte löst es sich nicht, das von C fällt beim Kochen amorph aus, beim Erkalten löst es sich leicht. Beide Säuren geben mit Jodwasserstoff Bernsteinsäure. Von der neuen Säure wurde das Anhydrid



und dessen Dimethyl- und Diäthyläther dargestellt. Für die Deutung der Configuration werden die drei Symbole



herangezogen. Nach Wislicenus soll nur die erste „bevorzugt“ = stabil sein. Der Autor glaubt, dafs diese Vorstellung nicht haltbar ist, und meint, dafs aufser der Crassulaceensäure und Vogelbeersäure noch ein drittes geometrisches Isomeres auftreten müfste, das aber leicht in Maleïnsäureanhydrid übergehen könnte. Nimmt man die Aufhebung der freien Rotation obiger Systeme um die senkrechte Axe an, so kommt man eben zu dem früher von mir entwickelten Begriff der dynamischen Isomerie.

Digitized by Google

d-Chlorbernsteinsäure, $HOCO.CHCl.CH_2.COOH$. Das *Anhydrid* existirt in einer flüssigen und in einer festen Modification. $[\alpha]_D = +21{,}12^0$ bei $c = 20$ (Essigsäureäthylester).

Dimethylester, Siedep. 110 bis 112° bei 10 bis 12 mm; $D_4^{20} = 1{,}2513$, $[\alpha]_D = +41{,}96^0$ bei 20°. Bei 100° ist die specifische Drehung bedeutend kleiner.

l-Chlorbernsteinsäuredimethylester, Siedep. 110 bis 112° bei 10 bis 12 mm, $D_4^{20} = 1{,}2501$; $[\alpha]_D = -42{,}32^0$.

i-Chlorbernsteinsäuredimethylester aus der racemischen Säure, $D_4^{20} = 1{,}2500$; durch Mischung von d- und l- $D_4^{20} = 1{,}2506$.

d-Brombernsteinsäure, Versuche zur Darstellung. Dimethylester $[\alpha]_D = +63{,}42^0$. — Diisobutylester, Siedep. 168° bei 16 mm unter starker Zersetzung.

l-Brombernsteinsäure, Darstellung aus Asparaginsäure.

P. Walden[1]).

Asparagin und Formaldehyd geben ein sehr unbeständiges, hochmolekulares Anlagerungsproduct. C. Goldschmidt[2]).

Polyaspartsäuren. H. Schiff[3]).

Derivate vierwerthiger Alkohole.

Erythrit liefert mit Benzoylchlorid und Pyridin ein Gemenge von:

Dibenzoylerythrit, Nädelchen, Schmelzp. 154—157°. Löslichkeit.
Tribenzoylerythrit, „ „ 108—110°.
Tetrabenzoylerythrit, Prismen, „ 190°.

A. Einhorn und F. Hollandt[4]).

Weinsäure. $HOCO.CH(OH).CH(OH).COOH$. Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen. C. E. Linebarger[5]).

Bestimmung neben Citronensäure. A. Borntträger[6]).

Versuche zur Darstellung bleifreier Ammoniumsalze der Weinsäure (und Citronensäure). L. de Koningh[7]).

Weinsaures Antimonoxyd-Calcium, $Ca(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$. — Weinsaures Antimonoxyd-Cinchonin, $(C_{19}H_{22}NO)_2(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$. — Krystallographisches. H. Traube[8]).

d-Weinsäure. Leitfähigkeit der sauren Salze. W. A. Smith[9]).

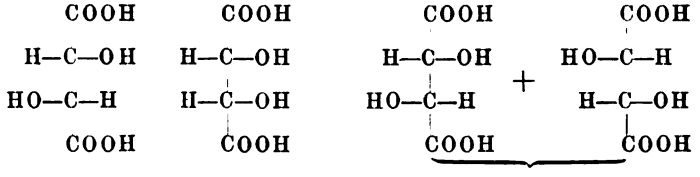
Tartrate. Zersetzung durch den Bacillus tartricus zu Essig- und Bernsteinsäure. L. Grimbert und L. Ficquet[10]).

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 483—545. — [2]) Chemikerzeit. 22, 374. — [3]) Ann. Chem. 303, 183—217. — [4]) Daselbst 301, 101. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 128. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 31, 117. — [7]) Chem. News 77, 199. — [8]) Zeitschr. Kryst. 29, 599, 601. — [9]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 232. — [10]) J. Pharm. Chim. 7, 97.

Digitized by Google

A. F. Holleman. Ueber die gegenseitige Umwandlung der *d*-, *r*- und *i*-*Weinsäure*[1]). — Zur Unterscheidung der Säuren dient qualitativ die mikrochemische Beobachtung der Formen der drei Kalksalze. Quantitativ beruht die Trennung darauf, dafs zuerst die r-Säure auskrystallisirt, die Mutterlauge verdünnt, halbirt, zur Hälfte mit Kalilauge neutralisirt und nach Zufügen der nicht neutralisirten Hälfte zur Krystallisation über Nacht stehen bleibt. So scheidet sich das primäre d-Salz ab. Aus dem Filtrat wird nach Zusatz von Ammoniak bezw. Essigsäure die i-Säure als Calciumsalz gefällt. Auf Grund dieser Trennungsmethode wurde die Einwirkung von Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen (109 bis 155°) und bei verschiedener Zeit studirt. d-Säure giebt unter 155° mehr i- als r-Säure. i- und r-Säure gehen wohl in einander, aber nie in d-Säure über. Kalilauge bringt nach zwei Stunden alle d-Säure zum Verschwinden. Natronlauge (350 g in 700 g Wasser) gab nach drei Stunden aus 100 g d-Säure beim Kochen unter Rückflufs: 50 g r- und 30 g i-Säure. Für die Erklärung der Umwandlungen macht der Verfasser geltend, dafs zur Umwandlung der d-Säure in i-Säure nur an *einem*, beim Uebergang in die r-Säure an *beiden* asymmetrischen Kohlenstoffatomen Platzwechsel stattfinden mufs:



d-*Weinsäure*. Einwirkung verdünnter und concentrirter Aetzlaugen. J. Böseken[2]). — In verdünnter Lösung entsteht zuerst i-Säure. Die r-Säure scheint sich sowohl direct aus der d-Säure, als aus der i-Säure bilden zu können. Der Uebergang i—r ist reciprok.

J. H. van 't Hoff und W. Müller. Racemische Umwandlung der *Rubidiumracemate*: $(Rb_2C_4O_6H_2)_2 . 4 H_2O$[3]). — Unterhalb 40,4° ist nur das Racemat, oberhalb dieser Temperatur nur das Gemisch stabil. Bei dieser Temperatur haben beide die gleiche Löslichkeit: 13,48 Mol. in 100 Mol. Wasser. Bei 25° lösen 100 Mol. Wasser 10,9 Mol. reines r-Tartrat, 10,91 Mol. reines Racemat und

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 66—85. — [2]) Daselbst, S. 224. — [3]) Ber. 31, 2206—2212.

Digitized by Google

13,03 Mol. Tartratgemisch. Zur Bestimmung racemischer Umwandlungsproducte erwies sich hier das Thermometer geeignet.

A. Brion zieht aus seinen Versuchen „über die Oxydation der stereoisomeren *Weinsäuren* in thierischen Organismen“ [1]) folgende Schlüsse: I. Am vollständigsten, anscheinend in gleichem Mafse werden l-Weinsäure und Mesoweinsäure, viel weniger d-Weinsäure, am wenigsten Traubensäure oxydirt. II. Dafs die Traubensäure weniger angreifbar erscheint als ihre Componenten, deutet darauf hin, dafs sie beim Durchgang durch den Thierkörper keinerlei Zerlegung erfährt. III. Wenn die Meso- und l-Weinsäure der thierischen Verbrennung leichter unterliegen als die d-Säure, so erinnert dies an das Verhalten der stereoisomeren Phenylglycerinsäuren gegen Pilze. Weitere Ausblicke betreffen das Verhältnifs der optischen Activität der Nahrungsmittel.

J. W. Rodger und J. S. S. Brame. Ueber die optischen Drehungen von *Methyl-* und *Aethyltartraten* [2]). — Die Ester, die aus der Säure und dem Alkohol mittelst Chlorwasserstoff oder Erhitzen der Componenten im Rohr dargestellt wurden, zeigen weit geringere Drehwerthe, als die aus dem Silbersalz mittelst Alkyljodid erhaltenen. Die Verseifung von Methyltartratpräparaten mit sehr verschiedenen Drehwerthen ergab Producte von gleichem Drehwerthe. Wahrscheinlich werden [vergl. Th. Purdie und G. D. Lander [3])] bei der Verwendung der Silbersalze Alkyloxysäureester gebildet, die dann einen sehr hohen Drehwerth haben müfsten.

Chloräpfelsäuredimethylester, $CH_3.O.CO.C(OH)H.CClH.CO.O.CH_3$, Siedep. 128 bis 130° bei 20 mm; $[\alpha]_D = -2{,}5°$ im 100 mm-Rohr.

Chloräpfelsäurediäthylester, $C_2H_5.O.CO.C(OH)H.CClH.CO.O.C_2H_5$, Siedep. 150 bis 155° bei 11 mm; $D_4^{20} = 1{,}2530$; $[\alpha]_D = -10{,}77°$. Darstellung aus Weinsäureester und Phosphorpentachlorid.

Chloracetyläpfelsäurediäthylester, $C_2H_5.O.CO.C(O.CO.CH_3)H.CClH.CO.O.C_2H_5$. Aus Vorigem mit Acetylchlorid. Siedep. 178 bis 180° bei 25 bis 27 mm; $D_4^{20} = 1{,}2062$; $[\alpha]_D = +3{,}07°$.

P. Walden [4]).

Methylenweinsäure, $C_4H_4(CH_2)O_6$, Krystalle; Ausbeute gering.

K. Weber und B. Tollens [5]).

---

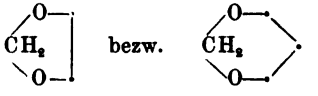
[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **25**, 283. — [2]) Chem. Soc. J. **73**, 301—306. — [3]) Daselbst, S. 287—301. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 483—545. — [5]) Ann. Chem. **299**, 335.

Digitized by Google

Kohlehydratgruppe.

Allgemeines.

Die Bildung von *Methylenäthern* der Alkohole und Säuren der *Zuckergruppe*:



hängt von Structur- und räumlichen Verhältnissen ab. Die *Säuren*, die Lactone bilden können, erschweren die Verätherung des Hydroxyls. Die *Configuration* äufsert sich insofern, als die zur Bildung der *Schleim*säure erforderliche hindernd auf die Methylenätherbildung wirkt. Doch ist dies noch nicht genügend aufgeklärt.

K. Weber u. B. Tollens[1]).

Es werden folgende neue Verbindungen beschrieben:

Dimethylen*dulcit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$, Schmelzp. 244 bis 245°; Dimethylendulcitdibenzoat, Schmelzp. 228 bis 231°, feine Nadeln; Dimethylendulcitdiacetat, Schmelzp. 258 bis 260°, feine Nadeln.

Dimethylen*rhamnit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$, Schmelzp. 138 bis 139°, Nadeln, $[\alpha]_D = +8{,}86°$ und $+9{,}12°$; Dimethylenrhamnitmonobenzoat, Schmelzp. 136 bis 137°, Klümpchen; Methylenrhamnonsäurelacton, $C_6H_8(CH_2)O_5$, Schmelzp. 178 bis 180°, sechsseitige Tafeln, $[\alpha]_D = -84{,}5°$; Rhamnonhexonsäurelacton, Schmelzp. 168 bis 169°, reagirt nicht mit Formaldehyd.

Dimethylen-α-*glucoheptons*äurelacton, $C_7H_8(CH_2)_2O_7$, zwei Modificationen(?): α) feine Nadeln, Schmelzp. ca. 280°, $[\alpha]_D = -69{,}52°$, β) Schmelzp. ca. 230°, $[\alpha]_D = -101{,}01°$; Ka-, Na-Salze der Methylenglucoheptonsäure.

Methylen*saccharin*, $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, Täfelchen, Schmelzp. 139 bis 140°, $[\alpha]_D = 22{,}90°$.

Nitrirung von *Kohlehydraten*. W. Will und F. Lenze[2]) erhielten folgende Körper: Aus *Rhamnose* ein Tetranitrat, $C_5H_8O_{13}N_4$, Schmelzp. 135°, $[\alpha]_D = -68{,}4°$ bei 20° in 2,3 proc. Methylalkohollösung; aus *Arabinose* ein Tetranitrat, $C_5H_6O_{13}N_4$, Schmelzp. 85°, $[\alpha]_D = -101{,}3°$, nach etwa 20 Stunden: $-90°$ bei 20° in 4,4 proc. Alkohollösung; aus *Xylose* ein Oel (Tetranitrat?) und eine feste Masse, Schmelzp. 75 bis 80°, die als Xylosedinitratanhydrid, $C_5H_6O_4(NO_2)_2$, angesprochen wird; aus *Glucose* ein Pentanitrat, $C_6H_7O_6(NO_2)_5$, unter 0° hart und zerreiblich, $[\alpha]_D = 98{,}7°$ bei

[1]) Ann. Chem. 299, 316—340. — [2]) Ber. 31, 68—90.

Digitized by Google

20° in 6 proc. Alkohollösung; aus *Galactose* ein Pentanitrat, Schmelzp. 115 bis 116°, $[\alpha]_D = 124{,}7°$ in 4 proc. Alkohollösung; daneben eine β-Form, Schmelzp. 72 bis 73°, $[\alpha]_D = -57°$ in 6,7 proc. Alkohollösung; aus *Mannose* ein Pentanitrat, Schmelzp. 81 bis 82°, $[\alpha]_D = 93{,}3°$ in 5 proc. Alkohollösung; aus *Lävulose* zwei Anhydrotrinitrate, $C_6H_7O_5(NO_2)_3$: α) Schmelzp. 137 bis 139°, $[\alpha]_D = +62°$ in 1 proc., β) Schmelzp. 48 bis 52°, $[\alpha]_D = 20°$ in 5 proc. Alkohollösung; aus *Sorbinose* Anhydrotrinitrat, $C_6H_7O_5(NO_2)_3$, Schmelzp. 40 bis 45° und ölige Producte; aus α-*Glucoheptose* Hexanitrat, $C_7H_8O_7(NO_2)_6$, Schmelzp. 100°, $[\alpha]_D = +104{,}8°$ (3 proc. Alkohollösung); α-Methyl*glucosid*tetranitrat, $C_7H_{10}O_6(NO_2)_4$, Schmelzp. 49 bis 50°, $[\alpha]_D = 140°$ (6,2 proc. Alkohollösung); Methyl-d-*mannosid*-tetranitrat, Schmelzp. 36°, $[\alpha]_D = 77°$ (2,5 proc. Alkohollösung); *Rohrzucker*oktonitrat, $C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$, Schmelzp. 28 bis 29°, $[\alpha]_D = 52{,}2°$ (3,4 proc. Alkohollösung). *Milchzucker* liefert als höchstes ein Oktonitrat, Schmelzp. 145 bis 146°, $[\alpha]_D = 74{,}2°$ (2,8 proc. Methylalkohollösung). Aufserdem erscheint ein Hexanitrat, Zersetzungsp. etwa 81°, erhältlich. Kritik der von anderen Autoren erhaltenen Nitrate: *Maltose*oktonitrat, $C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$, Schmelzp. 163 bis 164°, $[\alpha]_D = 128{,}6°$ (3,5 proc. Eisessiglösung); *Trehalose*-oktonitrat, Schmelzp. 124°, $[\alpha]_D = 173{,}8°$ bei 18° (4 proc. Eisessiglösung); *Raffinose* (*Melitriose*)-hendekanitrat, $C_{18}H_{21}O_{16}(NO_3)_{11}$, Schmelzp. 55 bis 65°, $[\alpha]_D = +94{,}9°$ (3,6 proc. alkoholische Lösung); β-*Glucosan* = *Lävoglucosan* (aus Picein, Salicin) giebt ein Trinitrat, $C_6H_7O_2(O.NO_2)_3$, Schmelzp. 101°, $[\alpha]_D = -61{,}4°$ (2,4 proc. Alkohollösung). — Aus *Stärke* entsteht hauptsächlich ein Hexanitrat, aus *Holzgummi* das Pentosedinitrat, $C_5H_6O_4(NO_2)_2$. Alle Drehwerthe sind, wo nichts Anderes angegeben, bei 20° bestimmt. Von den meisten Körpern sind krystallographische Daten aufgeführt.

Die *Fällung* von *Kohlehydraten* mittelst neutraler Salze.

R. A. Young [1]).

Einwirkung von *Wasserstoffhyperoxyd* auf *Kohlehydrate* bei Gegenwart von Eisen. Complicirte, noch nicht aufgeklärte Processe. C. F. Cross, E. J. Bevan u. C. Smith [2]).

Nach H. J. H. Fenton [3]) scheint die Gegenwart von *Ferrosalzen* für die Oxydation nur jener Oxysäuren von Bedeutung, die die Gruppe [CH.OH] *zwei*mal enthalten. Die aus *Wein*säure erhältliche *Hydroxymaleïnsäure* spaltet sich bekanntlich in wässeriger Lösung zu *Glycolaldehyd*:

---

[1]) J. of Phys. **22**, 401. — [2]) Chem. Soc. J. **73**, 463—472. — [3]) Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, S. 119—120.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} HO{-}C{-}COOH \\ \| \\ HO{-}C{-}COOH \end{matrix} = \begin{matrix} HO{-}CH_2 \\ | \\ OCH \end{matrix} + 2\,CO_2.$$

Da dieser sich zu einer *Hexose* condensiren läfst, steht die skizzirte Reaction möglicher Weise mit der natürlichen Bildung der *Kohlehydrate* in Beziehung. Die einwerthigen *Grenzalkohole* (Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und Amyl) werden durch *Wasserstoffhyperoxyd nicht*, auch nicht bei Gegenwart von *Ferroverbindungen* oxydirt. Dagegen befördern letztere sehr stark die Oxydation der mehrwerthigen Alkohole (Aethylenglycol, Glycerin, *Erythrit*, *Mannit*, *Dulcit und Sorbit*). Bei Abwesenheit von Eisen findet keine merkliche Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd statt. Es liefern:

$HO.CH_2.CH_2.OH \longrightarrow HO.CH_2.CHO$ kein $HOC.COH$
$HO.CH_2.CH(OH).CH_2.OH \longrightarrow HO.CH_2.CH(OH).CHO$
wenig $HO.CH_2.CO.CH_2.OH$ (s. o.).

Erythrit giebt ein Product, aus dem *Erythrosazon* erhalten wurde. *Mannit* geht in *Mannose* über. Die Ausbeuten sind besser als die früher mittelst *Salpetersäure* erzielten. Einige der letzteren Alkohole werden bei Gegenwart von Ferroverbindungen auch im *Lichte* durch *Atmosphär-Sauerstoff* oxydirt[1]).

Bei der Einwirkung von *Bromwasserstoff* und *Aether* auf *Kohlehydrate* treten *Purpur*färbungen auf (Bildung von Metafurfurol?), so bei *Ketohexosen*. Aldohexosen geben *schwache* Purpurfärbung; Arabinose, Rhamnose, Stärke, Cellulose, Mannit, Dulcit, Glycerin *nicht*. Nur Xylose verhielt sich wie die *Ketohexosen*. H. J. H. Fenton u. M. Gostling[2]).

Das *Sorbosebacterium* oxydirt die Aldehydzucker *Arabinose*, *Dextrose* und *Galactose*:

$$CH_2(OH).(CH.OH)_n.CHO + O = CH_2(OH)(CH.OH)_n.COOH$$

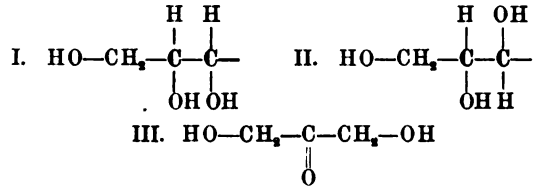
fast vollständig zu den *einbasischen* Säuren: *Arabin-*, *Glucon-*, *Galacton*säure, die durch ihre Salze und deren Drehungsvermögen sich als identisch mit den auf *chemischem Wege* gewonnenen Säuren erwiesen. G. Bertrand[3]).

Sorbosebacterium, das bekanntlich Sorbit in Sorbose, Mannit in Lävulose (Vincent und Delachanal) verwandelt, wirkt *nicht* auf *Glycol*, *Dulcit* und *Xylit*, wohl aber auf *Glycerin*, *Erythrit*, *Arabit*, *Volemit* und *Perseït*, was von G. Bertrand[4]) auf *stereochemische* Gründe zurückgeführt wurde. Die Raumformeln ergeben

[1]) H. J. H. Fenton u. H. Jackson, Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 200, S. 240. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 554—559. — [3]) Compt. rend. 127, 728. — [4]) Daselbst 126, 762—765.

Digitized by Google

nämlich, dafs die oxydirbaren Alkohole die Gruppirung I, die nicht oxydirbaren dagegen die Gruppirung II enthalten:



Glycerin liefert bei dieser Oxydation 20 bis 25 Proc. *Dioxyaceton III*[1]).

Ueber die *Spaltung* von *Polysacchariden* durch verschiedene *Hefenenzyme.* A. Kalanthar[2]) untersuchte fünferlei Hefenarten. Rohrzucker und Raffinose wurden von fast allen gleich stark gespalten. Maltose und α-Methylglycosid verhielten sich gegenüber den meisten Hefenenzymen sehr ähnlich, während verschiedene Weinhefen letzteres spalten, erstere nicht. Melibiose und Milchzucker verhielten sich ganz verschieden. Im Original sind die Ergebnisse in Tabellen niedergelegt.

Bei der alkoholischen *Gährung ohne Hefezellen* fanden E. Buchner und R. Rapp[3]), dafs *Maltose*, *Saccharose*, *d-Glucose* und *d-Fructose gleich rasch* vergohren werden, *Raffinose* langsamer und noch träger *d-Galactose* und *Glycogen*; gährungsunfähig sind für Bierhefepreſssaft *Lactose* und *l-Arabinose.*

Nach A. C. Hill[4]) wird die Spaltung der *Maltose* bei der Einwirkung organischer Fermente *begrenzt* durch die entgegengesetzte Bildung von *Maltose* aus *Dextrose*; nach J. O. Sullivan[5]) ist die Gährungsgeschwindigkeit von Maltose und Dextrose *verschieden* von der *hydrolytischen* Wirkung der Hefe auf *Rohrzucker.* Maltose wird etwas langsamer vergohren als Dextrose.

Pentosane und Pentosen.

H. W. Krug und H. W. Wiley. Die Löslichkeit der Pentosane in den zur Stärkebestimmung verwendeten Reagentien[6]).

H. Komers und A. Stift. Ueber die Rolle der Pentosane in der Rohzuckerfabrikation[7]).

B. Tollens. Ueber die Kohlehydrate des Malzes und der

---

[1]) Compt. rend. **126**, 842—844, 984. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **26**, 88, 101. — [3]) Ber. **31**, 1090; vergl. auch: Daselbst, S. 200, 202, 209—218, 309, 568, 1084, 1531. — [4]) Chem. Soc. J. **73**, 634. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **17**, 559. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 266—268. — [7]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **27**, 6—19.

Digitized by Google

Gerste mit besonderer Berücksichtigung der Pentosane, sowie über das Verhalten derselben bei der Malzbereitung, beim Maischprocesse und bei der Gährung[1]).

Arabinose. Sowohl bei Anwendung von *Brom* und *Bleicarbonat*, als von *Wasserstoffsuperoxyd* mit basischem Ferriacetat liefert *gluconsaures* Calcium *d-Arabinose* (Ausbeute 20 Proc.). Es ist somit ein neuer Uebergang von *Hexosen* zu *Pentosen* geschaffen[2]):

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + O = CO_2 + H_2O + C_5H_{10}O_5.$$

Rhamnose aus Strophantin. H. Thoms[3]).

Rhamnose als Spaltungsproduct des Ouabaïns. Arnaud[4]).

Hexosen.

Sorbose ist im Saft der *Vogelbeeren* nicht als *solche* enthalten, sondern entsteht erst durch die Einwirkung von *Bacterien*: Bacterium xylinum Brown (?) führt *Sorbit* mit guter Ausbeute in *Sorbose* über:

$$HO.CH_2.(CH.OH)_4.CH_2.OH \longrightarrow HO.CH_2.(CH.OH)_3.CO.CH_2.OH.$$

[G. Bertrand][5]).

Mannit, mit Pyridin und Benzoylchlorid behandelt, liefert ein Dibenzoylproduct: sternförmig gruppirte, verfilzte Nädelchen, Schmelzp. 178°. Isomer mit dem von Meunier[6]) in alkoholischer Lösung erhaltenen Dibenzoylmannit, Schmelzp. 132°. A. Einhorn und F. Hollandt[7]).

Glucose. Einwirkung von neutralen Salzen bei hoher Temperatur. H. C. P. Geerligs[8]).

Bestimmung der Glucose nach dem Lehmann'schen[9]) Verfahren. L. Maquenne[10]).

Glucosephenetidid (I) und Galactosephenetidid (II) aus den Componenten. I. Schmelzp. 160°, II. Schmelzp. 165°. W. H. Claus und A. Réc[11]).

Glucosesemicarbazon, $C_7H_{15}O_6N_3$, farblose Nadeln, Schmelzp. (Zers.) 175°. R. Breuer[12]).

Chitosamin (Glucosamin), $C_6H_{13}O_5N$. Darstellung, Salze, Molekulargewicht. Drehwerthe: $[\alpha]_D$ = I. + 48,64°; + 50,39; II. + 47,08; + 48,83 (Wasser). Ob Multirotation oder Zersetzung die geringe Zunahme des Drehungsvermögens veranlafst

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 21, 555, 570, 585. — [2]) O. Ruff, Zeitschr. ges. Brauw. 21, 1573. — [3]) Ber. 31, 272. — [4]) Compt. rend. 126, 346, 1208. — [5]) Ann. Inst. Pasteur 12, 385—399. — [6]) Compt. rend. 107, 326. — [7]) Ann. Chem. 301, 102. — [8]) Arch. Java-Suiker-Ind. 1898; Chem. Centr. 69, I, 712. — [9]) Pharm. Post 30, 331. — [10]) Bull. soc. chim. 19, 926. — [11]) D. R.-P. Nr. 97736. — [12]) Ber. 31, 2199.

Digitized by Google

ist nicht entschieden. Die obigen an zweiter Stelle stehenden Werthe sind nach 48 Stunden bestimmt. Derivate: Acetyl, Oxim, Diphenylhydrazon, Semicarbazon. R. Breuer[1]).

Bei der Einwirkung von *Benzhydrazid* auf *Glucose* findet Spaltung statt: Das vermeintliche *Glucosebenzosazon* (I) von E. Davidis[2]) ist ein Gemisch von *Benzoylosazon* des *Glycoxals* (II) und des *Methylglyoxals* (III), die sich durch heifsen Alkohol trennen lassen:

I. $CH_2.OH$
$CH.OH$
$[C:N.NH.CO.C_6H_5]_2$

II. $CH:N.NH.CO.C_6H_5$
$CH:N.NH.CO.C_6H_5$

III. $CH_3.C:N.NH.CO.C_6H_5$
$CH:N.NH.CO.C_6H_5$

G. Pinkus[3]).

Der *Oktit*, $C_8H_{18}O_6$, der neben *Sorbit* in den Mutterlaugen desselben aus Fruchtsäften einiger Rosaceen auftritt, ist nicht krystallisirbar; er bildet ein durch Wärme leicht zersetzbares Hydrat und ist optisch activ: $[\alpha]_j = -3{,}42^0$; der Drehwerth steigt auf Zusatz von Borax und Natronlauge (Sorbit: $[\alpha]_j = -1{,}73$, nach Zusatz der genannten Körper *rechts*drehend). — Das Oktitacetat bildet Tafeln vom Schmelzp. 114°; die Dibenzolverbindung: $C_8H_{16}O_8(C_7H_6)_2$ stellt Nadeln dar mit dem Schmelzp. 140° nach dem Waschen mit Aether; 230° nach dem *Umkrystallisiren* aus *Chloroform*. C. Vincent u. J. Meunier[4]).

Die Geschwindigkeit der *Maltosehydrolyse*. A. v. Sigmund[5]).

Die Gährungsgeschwindigkeit von *Maltose* und *Dextrose* ist verschieden von der Geschwindigkeit der hydrolytischen Einwirkung von Hefe auf Rohrzucker. Maltose wird etwas langsamer vergohren als Dextrose. J. O'Sullivan[6]).

Die Spaltung von *Maltose* durch organische Fermente wird durch die entgegengesetzte Bildung von Maltose aus Dextrose begrenzt. A. C. Hill[7]).

Zucker. Inversion durch neutrale Salze bei Gegenwart von Glucose. H. C. P. Geerligs[8]).

---

[1]) Ber. 31, 2193—2200. — [2]) Ber. 29, 2310. — [3]) Ber. 31, 31—37. — [4]) Compt. rend. 127, 760. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 385—401. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 17, 559—560. — [7]) Chem. Soc. J. 73, 634—658. — [8]) Arch. Java-Suiker-Ind. 1898; Chem. Centr. 69, I, 711.

Digitized by Google

Die Methode der Zuckerinversion zur Bestimmung der Wasserstoffionen. W. A. Smith[1]).

Verhalten einer Rohrzuckerlösung bei 100° mit und ohne Zusatz von saurem bernsteinsauren Natrium. Invertirende Wirkung der Neutralsalze. Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenmenge. W. A. Smith[2]).

G. Bruhns. Ueber die Zuckerbestimmungsmethode von Kjeldahl[3]).

Invertzucker. Colorimetrische Bestimmung. D. Sidersky[4]).

Nach J. Grüfs[5]) beruht die Rohrzuckerbildung aus Dextrose darauf, dafs die Dextrose von gewissen plasmatischen Elementen aufgenommen und gebunden wird. Diese Bindung betrifft die Aldehydgruppe, wobei unter *Atomumlagerung* Wasser abgespalten wird. Ein hydrolytisches Enzym kann dann diese Verbindung unter Regeneration des ursprünglichen plasmatischen Körpers zerlegen.

Ueber die Eigenschaften der löslichen *Stärke* und über eine einfache Methode zur Darstellung derselben. A. Wroblewsky[6]).

W. Syniewski. Ueber die lösliche Stärke. II[7]).

H. Johnson. Die Hydrolyse von Stärke durch Säuren[8]).

Verzuckerung der Stärke durch Amylase aus Malz. H. Potterin[9]).

Ueber Zucker- und Stärkebildung in Gerste und Malz. J. Grüfs[10]).

Nitrirung der *Cellulose*, ihrer Hydro- und Oxyderivate. L. Vignon[11]).

Oxynitrocellulose und Kali. Aus den Einwirkungsproducten wurde das Osazon der Oxypyruvinsäure, $C_6H_5.NH.N{=}CH.C(COOH) = N.NH.C_6H_5$, erhalten. Speculation über die Constitution der Cellulose. L. Vignon[12]).

Zucker, der Fehling'sche Lösung reducirt und von Hefe vergährt wird, hat nach A. Slosse[13]) E. Solvay neben Methylalkohol und *Formaldehyd* erhalten:

$$CO + H_2 = CH_2O \qquad CO + 4H = CH_3OH$$

bei der *Elektricitätswirkung* auf ein im Berthelot'schen Ozonisator enthaltenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 152. — [2]) Daselbst, S. 154—177. — [3]) N. Zeitschr. Rübenz.-Ind. **41**, 105—112. — [4]) Bull. Ass. des Chim. **15**, 1134. — [5]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1898, S. 333—343. — [6]) Chemikerzeit. **22**, 375—376. — [7]) Ber. **31**, 1791—1796. — [8]) Chem. Soc. J. **73**, 490—502. — [9]) Compt. rend. **126**, 1218—1221. — [10]) Wochenschr. Brauerei **15**, 269. — [11]) Compt. rend. **126**, 1658—1661. — [12]) Daselbst **127**, 872—874. — [13]) Bull. Acad. Roy. Belg. **35**, 547.

Digitized by Google

Ueber ein in der Leber neben Zucker und Glycogen enthaltenes Kohlehydrat: *Leberdextrin.* Fr. Seegen [1]).

Chagualgummi, aus einer Puyaart, lieferte bei der Hydrolyse inactive Galactose und Xylose. E. Winterstein [2]).

Gentianose, aus Gentiana lutea, reducirt Kupferkaliumlösung nicht. $[\alpha]_D = +31{,}25$ (Wasser), Schmelzp. 207 bis 209°. Nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure tritt *Links*drehung und Reductionsvermögen auf. E. Bourquelot u. L. Nardin [3]).

Glucoside.

Digitalin. Die Formel dieses Glucosids dürfte nach H. Kiliani [4]) $C_{35}H_{56}O_{14}$ sein.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$. $[\alpha]_D = -29{,}26$ bei 16° (Alkohol). Einwirkung von Chloroform, von Alkalien, Bromirung. „Synthese" aus Pikrotoxinin und Pikrotin. Das Pikrotoxin ist danach ein Complex zweier Verbindungen:

I. Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6$, Schmelzp. 200 bis 201°. $[\alpha]_D = 5{,}85°$ (Chloroform). Brompikrotoxinin, $C_{15}H_{15}BrO_6$, Schmelzp. 259 bis 260°; $[\alpha]_D = -132{,}5°$ bei 17° (Chloroform). Chlorpikrotoxinin, Schmelzp. 272°. Jodpikrotoxinin, Schmelzp. 198 bis 199°. Brompikrotoxininsäure, $C_{14}H_{16}BrO_5 . COOH + H_2O$, Schmelzp. 245 bis 246°; $[\alpha]_D = -62{,}6°$ (Wasser). Ca-, K-, NH_4, Hg'-Salz. Pikrotoxininsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, Schmelzp. 229 bis 230°. Acetylirung des Pikrotoxinins.

II. Pikrotin, $C_{15}H_{18}O_7$, Schmelzp. 248 bis 250°; $[\alpha]_D = -64{,}7°$ (Alkohol). Monobenzoylpikrotin, $C_{15}H_{17}O_7 . CO . C_6H_5$, Schmelzp. 236°. Dibenzoylpikrotin, $C_{15}H_{16}O_7(CO . C_6H_5)_2$, Schmelzp. 247 bis 248°. Monacetylpikrotin, $C_{15}H_{17}O_7 . CO . CH_3$, Schmelzp. 244 bis 245°. Diacetylpikrotin, $C_{15}H_{16}O_7(CO . CH_3)_2 + 2H_2O$, Schmelzp. 207 bis 210°. Anhydrodiacetylpikrotin, $C_{15}H_{14}O_6(CO . CH_3)_2$, Schmelzpunkt über 300°. Anhydronitropikrotin, $C_{15}H_{15}O_6NO_2$, Schmelzp. 260°. R. J. Meyer und P. Bruger [5]).

Ouabain. Heptacetin, $C_{30}H_{37}(C_2H_3O)_7O_{11}$, rhombische Blättchen, Schmelzp. 310°; $[\alpha]_D = -68{,}5°$. Löslichkeit, Verseifung. — Nitroproducte des Spaltungskörpers des Ouabains:

$$C_{30}H_{46}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_5 \text{ (Rhamnin)} + C_{24}H_{36}O_8.$$

Arnaud [6]).

[1]) Centralbl. Physiol. 12, 505. — [2]) Ber. 31, 1571—1573. — [3]) Compt. rend. 126, 280—281. — [4]) Ber. 31, 2455. — [5]) Daselbst, S. 2958—2974. — [6]) Compt. rend. 126, 1654—1656, 1873—1876.

Digitized by Google

Hydrate des Ouabains: a) bei 10 bis 20° + 9 H_2O, quadratische Krystalle; b) bei 30° + 4 H_2O; c) bei 60° + 8 H_2O. $[\alpha]_D = -30{,}6°$ (1 Proc. Wasser). Löslichkeit. Hydrolyse führt zu *Rhamnose* und anderen Körpern. Einwirkung von Salpetersäure, Brom; Essigsäureanhydrid: $C_{30}H_{30}O_{12}(CO.CH_3)_7$, Blättchen, Schmelzp. 270 bis 275°; Löslichkeit. Arnaud[1]).

Einwirkung von Alkalien auf Ouabain: Ouabainsäure, $C_{30}H_{48}O_{13}$, Schmelzp. 235° (Zers.), linksdrehend. Salze, darunter $Ba(C_{30}H_{47}O_{13})_2 . n H_2O$; $[\alpha]_D = -46{,}40°$ (Wasser). Kalte Alkalien wirken auf Ouabain nicht chemisch, sondern nur drehungserhöhend ein. Arnaud[2]).

Pektin der *Gentianawurzel.* Lösung mit reinem Wasser extrahirt, $[\alpha]_D = +82{,}3°$; mit angesäuertem Wasser extrahirt (kohlehydrathaltig?), $[\alpha]_D = +145{,}3°$. E. Bourquelot und H. Herrissey[3]).

Rübenharzsäure, $C_{22}H_{36}O_2$ bezw. $C_{22}H_{36}O_2.H_2O$. Darstellung, Reinigung. Löslichkeit. Schmelzp. 299 bis 300°. Sublimat: Schmelzp. 241°; $[\alpha]_D = +74{,}4°$ bei 20°. K. Andrlik und E. Votocek[4]).

Eine analog zusammengesetzte harzartige Substanz isolirte E. O. von Lippmann aus Rübensaft[5]).

Santoningruppe.

Santonin. A. Andreocci und P. Bertolo[6]) ermittelten folgende Drehwerthe in:

	d	$[\alpha]_D$	bei
HNO_3	1,33	— 246°	30°
H_2SO_4	1,82	— 409°	27°
H_2SO_4	1,68	— 361°	27°
H_3PO_4	1,697	— 325°	27°

l-Desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, aus Santonin und Schwefelsäure. Prismen, Schmelzp. 194°. Löslichkeit; $[\alpha]_D = -139°$ bei 28° (Alkohol). Zinkstaub und Essigsäure liefern quantitativ d-Santonigsäure. — *Aethyl*derivat, Schmelzp. 82°. $[\alpha]_D = -129{,}3$ bei 27°, liefert bei der Reduction quantitativ d-Aethylsantonigsäure. — *Aethylderivat*, Schmelzp. 154°. $[\alpha]_D = -122{,}9°$ bei 27°

---

[1]) Compt. rend. **126**, 346, 1208. — [2]) Daselbst, S. 1280—1282. — [3]) J. Pharm. Chim. **7**, 473—479. — [4]) N. Zeitschr. Rübenz.-Ind. **40**, 39—44. — [5]) Ber. **31**, 674—678. — [6]) Ber. **31**, 3131; Atti R. Accad. dei Lincei **7**, II, 318—326.

Digitized by Google

(Alkohol). Kali liefert wieder l-Desmotroposantonin; ob dies die enantiomorphe Form des d-Isodesmotroposantonins (Schmelzp. 189°) ist, bleibt zweifelhaft. r-Desmotroposantonin aus r-Acetyldesmotroposantonin und Kalihydrat, Schmelzp. 198°. Reduction zu r-desmotroposantoniger Säure. Es ist nunmehr für jede der vier santonigen Säuren das correspondirende Desmotroposantonin bekannt.

Terpene.

Allgemeines.

O. Wallach[1]) bedient sich der Zeichen „D“ und „L“, um anzugeben, aus welchen optisch activen Modificationen zweier Isomerer die Derivate stammen; z. B.: D-d-Fenchen; L-d-Fenchen; D-l-Fenchen; L-l-Fenchen.

W. Biltz. Kryoskopische Untersuchungen in der Terpenreihe[2]). — Der Verfasser gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Die hydroxylfreien Körper der Terpenreihe unterscheiden sich scharf von den hydroxylhaltigen dadurch, dafs sie ausnahmlos normale Molekülcurven geben. 2. Carvenon ist als Keton aufzufassen. 3. Die primären Alkohole der Terpenreihe zeigen in concentrirteren Lösungen die stärkste Association; die secundären eine geringere, die tertiären Alkohole eine noch etwas kleinere Association. 4. Die kryoskopischen Curven von Borneol und Isoborneol sind scharf unterschieden. Die erste ist die Curve eines secundären Alkohols. — Zur Untersuchung gelangten: Fenchon, Menthon, Tanaceton, Isothujon, Pulegon, Carvon, Carvenon, Dihydrocarvon, Citronellal, Geranial (Citral), Cineol, Pinol, Citronellylalkohol, Geraniol, Menthol, Dihydrocarvenol, l-Borneol, Linalool, Terpineol (fest), Cisterpin, Transterpin, Carvenol, Thymol, Isoborneol, Fenchylalkohol.

Die Berichte von Schimmel und Co.[3]) enthalten u. A. Daten über die Drehgröfsen von Cedernblätteröl, Citronenöl, Dillöl, Eucalyptusöl, Krauseminzöl, Licarhodol, Muscatblüthen- und -nufsöl, diversen Rosenölen, Rosmarinöl, Sandel-, Cedernholzöl, Copaivabalsamöl, Gurjunbalsamöl, Spicköl, Sternanisöl, Wachholderbeeröl; Oel aus Ageratum conyzoides, Caesalpinia Sappan L.

*Angosturarinden*rohöl. Bestandtheile: 1. Galipol, hydratische Verbindung eines Sesquiterpens. 2. Cadinen $C_{15}H_{24}$ = linksdrehen-

[1]) Ann. Chem. 302, 374. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 529—551. — [3]) Leipzig, April und October 1898.

Digitized by Google

des Sesquiterpen. 3. Galipen, $C_{15}H_{24}$, inactives Sesquiterpen, abgesehen von Farbe und optischem Verhalten, dem Caryophyllen sehr ähnlich. 4. Pinen. H. Beckurts und J. Tröger [1]).

*Basilicum*öl von Réunion, $[\alpha]_D = -12^0$. J. Dupont und Guerlain [2]).

*Beifuss*öl von Artemisia vulgaris. *Lemongras*öl aus Deutsch West- und Ostafrika. H. Hänsel [3]).

*Caparrapi*öl aus Nectandra caparrapi (Columbien). Hauptbestandtheil ein Sesquiterpenalkohol, Caparrapiol, $C_{15}H_{26}O$, Siedep. 260°. $[\alpha]_D = -18{,}58^0$. Aus ihm Caparrapen, $C_{15}H_{24}$, flüssig, $[\alpha]_D = -2{,}21^0$. Beide werden beim Erhitzen leicht polymerisirt. Aus dem weifsen Oel wurde die Caparrapinsäure, $C_{15}H_{26}O_3$, gewonnen, Schmelzp. 84,5°, $[\alpha]_D = +3^0$ (Alkohol), Ca-, Ag-, Na-, NH_4-Salze. F. J. Tapia [4]).

*Eucalyptus*öl: *Cineol*gehalt, Nachweis von *Phellandren*. E. J. Parry [5]).

Das ätherische Oel des *Hopfens*. $[\alpha]_D = +0{,}40$ bis $+0{,}58^0$. A. C. Chapman [6]).

*Lemongras*öl. Aufser den unten unter *Citral* aufgeführten Arbeiten sind noch folgende Publicationen zu erwähnen: O. Döbner [7]), F. W. Semmler [8]), W. Stiel [9]), F. Tiemann [10]), J. Ziegler [11]).

*Melissen*öl. Isolirung von Citronellal (36 g von 600). J. Flatau und H. Labbé [12]).

Oleum cadi. Eine Probe, die nur sehr geringe Mengen Cadinen enthielt, bestand der Hauptsache nach aus einem inactiven öligen Sesquiterpen, Siedep. 250 bis 260°. J. Tröger und P. Feldmann [13]).

Französisches *Pfefferminz*öl. Der Unterschied vom amerikanischen, englischen und japanischen liegt hauptsächlich im Drehvermögen. E. Charabot [14]).

*Portugal*öl (Pomeranzenschalenöl). *Mandarinen*öl. J. Flatau und H. Labbé [15]).

Zur Prüfung des Rosenöls. P. Raikow [16]). Vgl. F. Dietze [17]).

---

[1]) Arch. Pharm. **236**, 392—408. — [2]) Bull. soc. chim. **19**, 151. — [3]) Pharm. Zeitg. **43**, 57. — [4]) Bull. soc. chim. **19**, 638—644. — [5]) Pharm. J. **61**, 198. — [6]) Zeitschr. ges. Brauw. **21**, 339—342. — [7]) Ber. **31**, 1888—1896, 3195—3197. — [8]) Daselbst, S. 3001—3003. — [9]) J. pr. Chem. **58**, 51—101. — [10]) Ber. **31**, 2313—2329. — [11]) J. pr. Chem. **57**, 493; Bull. soc. chim. **19**, 621. — [12]) Bull. soc. chim. **19**, 636. — [13]) Arch. Pharm. **236**, 692. — [14]) Bull. soc. chim. **19**, 117—120. — [15]) Daselbst, S. 361—364. — [16]) Chemikerzeit. **22**, 149. — [17]) Südd. Apoth.-Zeitg. 1898, S. 174.

Digitized by Google

*Sadebaum*öl (Oleum Sabinae). Dasselbe enthält u. A.: Sabinolacetat, $C_{10}H_{15}.O.CO.CH_3$. — Sabinol, Siedep. 208 bis 209°, liefert bei Oxydation α-Tanacetogendicarbonsäure. Constitutionserörterung. E. Fromm [1]).

*Sassafras*öl. Ch. H. La Wall und R. C. Pursel [2]).

*Thymian*öl. Unter Anderen wurden nachgewiesen: Menthon, Linalool, Borneol. H. Labbé [3]).

Sassafrasöl, Petersilienöl, ostindisches Sandelöl, Nelkenblüthenöl, Thymianöl, Terpentinöl, Wachholderöl, Sabinaöl, Rosmarinöl, Cedernöl. Duyk [4]).

Specielle Fälle.

I. Offene Ketten.

Geraniol. Umwandlung in Methylheptenol. F. Tiemann [5]).

Geraniol (Lemonol) mit Kali giebt Dimethylheptenol $(CH_3)_2C = CH-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)_2$. Siedep. 79° bei 19 mm. Dasselbe kommt in geringer Menge im Linaloëöl vor. Ph. Barbier [6]).

Geraniol und *Citronellol.* Physikalische Constanten. Phtalsäureester. Ag-Salze derselben. — Bromirung: Tetrabromgeraniol; Tetrabromderivat des Phtalsäuregeranylesters. Alles *Oele*, die nicht destillirt wurden. Ba-, Al-Salze. J. Flatau u. H. Labbé [7]). Trennung von Geraniol und Citronellol [8]).

Geranylacetat. 1,2 bis 1,4 Proc. im Messina- und Palermocitronenöl. J. C. Umney und R. S. Swinton [9]).

Geranylphtalsäureester $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.O.CO.C_6H_4.COOH$. Rhombische Tafeln, Schmelzp. 47°. Ag-Salz. — Tetrabromdrivat, Schmelzp. 114 bis 115°. — Citronellylacetat, Siedep. 172 bis 173° bei 34 mm; Citronellylvalerianat, Siedep. 194 bis 196° bei 31 mm; Citronellylcapronat, Siedep. 168 bis 170° bei 33 mm; Citronellylcrotonat, Siedep. 138 bis 140° bei 35 mm. — Geranylvalerianat, Siedep. 130 bis 133° bei 50 mm. J. Flatau und H. Labbé [10]).

l-Linalool. Bei der Invertirung entsteht neben Geraniol *d-Terpineol*, Schmelzp. 35°, Siedep. 103 bis 104° bei 10 mm; 216

[1]) Ber. **31**, 2025—2031. — [2]) Amer. J. Pharm. **70**, 340. — [3]) Bull. soc. chim. **19**, 1009. — [4]) J. Pharm. Chim. **7**, 74—79, 120, 190—194. — [5]) Ber. **31**, 2989. — [6]) Compt. rend. **126**, 1423—1426. — [7]) Bull. soc. chim. **19**, 83—88. — [8]) Daselbst, S. 633—635. — [9]) Pharm. J. **61**, 196. — [10]) Bull. soc. chim. **19**, 637—638.

Digitized by Google

bis 218° bei 760 mm, $[\alpha]_D = +16{,}12°$; Phenylurethan, Schmelzp. 112 bis 113°; Nitrosochlorid; Nitrolpiperidid, Schmelzp. 159 bis 160°. — Ameisensäure liefert Terpinolen und Terpenylformiat; Eisessig und Schwefelsäure geben 45 Proc. Linalyl-, 45 Proc. Terpenyl-, 10 Proc. Geranylacetat. — *d-Linalool* (Coriandrol), Siedep. 90 bis 91° bei 15 mm; 196 bis 197° bei 755 mm; $[\alpha]_D = +10{,}50°$. Ameisensäure liefert ein Formiat, das zu *l-Terpineol* verseift wurde, Schmelzp. 35°, $[\alpha]_D = -9{,}46°$; Phenylurethan, Schmelzp. 112 bis 113°. Constitutionsformeln. K. Stephan[1]).

Th. Poleck. Zur Rhodinolfrage[2]). — Der Name *Rhodinol* soll für den flüssigen Hauptbestandtheil des echten Rosenöls, $C_{10}H_{18}O$, beibehalten werden; insbesondere wird dagegen protestirt, dafs derselbe dem l-Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, beigelegt werden soll. Vgl. F. Tiemann und R. Schmidt[3]), E. Erdmann[4]), S. Bertram und E. Gildemeister[5]), F. Tiemann[6]).

Rhodinol, Butyrat, $C_{10}H_{17}.O.CO.C_3H_7$, Siedep. 142 bis 143° bei 13 mm. — Isobutyrat, Siedep. 135 bis 137° bei 13 mm. — Isovalerianat, Siedep. 135 bis 138° bei 7 mm. — Palmitat, Siedep. ca. 260° bei 12 mm. — Opiansäureester, Schmelzp. 48,5°. Spaltung durch Wasser. E. Erdmann[7]).

F. Tiemann. Zur Geschichte des *Citrals*[8]). — Die reichhaltige Literatur wird dabei in folgende Capitel gegliedert: 1. Natürlich vorkommendes Citral und Citral aus Geraniol. 2. Citral aus Linalool. 3. Beziehungen des Citrals zu den Alkoholen des Rosenöles und der Pelargoniumöle. 4. Bestandtheile des Lemongrasöls. 5. Döbner's Citralprobe. 6. Constitution des Citrals. 7. Semicarbazone des Citrals.

F. Tiemann berichtete ferner über *Hydrosulfonsäureabkömmlinge* des *Zimmtaldehyds*, des *Citronellals* und des *Citrals*[9]). — Addition von *Alkalidisulfit*. — Beschrieben werden: Das Natriumdisulfitderivat des *Citronellals*: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(SO_3Na).OH$. — Essigsaures Phenylhydrazin erzeugt das Hydrazon; Semicarbazid das Semicarbazon: $C_9H_{17}.CH:N.NH.CO.NH_2$, Blätter, Schmelzp. 84°. Ferner wurden dargestellt das Dihydrosulfonsäurederivat: $C_9H_{18}(SO_3Na)CH(OH).SO_3Na$ und das Hydrosulfonsäurederivat: $C_9H_{18}(SO_3Na).CHO$. — Vom *Citral* ist die normale Natriumsulfitverbindung erhalten worden.

---

[1]) J. pr. Chem. **58**, 109—120. — [2]) Ber. **31**, 29—30. — [3]) Ber. **29**, 298. — [4]) Ber. **31**, 356. — [5]) Daselbst, S. 749. — [6]) Daselbst, S. 831. — [7]) Daselbst, S. 356. — [8]) Daselbst, S. 3278—3296. — [9]) Daselbst, S. 3297—3324.

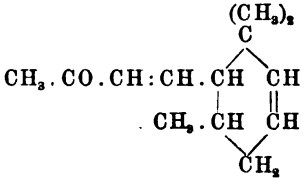
Digitized by Google

Zwei Formen liefert das Dihydrosulfonsäurederivat $C_9H_{17}(SO_3Na)_2$ .CHO. a) Stabil, bei 100° beständig; b) labil, durch NaOH spaltbar. — Citralhydrosulfonsaures Natrium, $C_9H_{16}(SO_3Na).CHO$, wurde aus dem labilen Product mit Citral erhalten. NaOH scheidet sofort *Citral* ab.

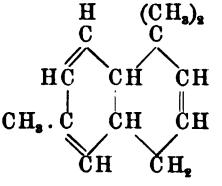
F. Tiemann äufsert sich weiter über den Nachweis und die *quantitative* Bestimmung des *Citrals*[1]). — Bei der Döbner'schen Probe entsteht neben 46 Proc. Citryl-β-naphtocinchonsäure noch die bei 310° schmelzende α-Methylnaphtocinchoninsäure und ein neutrales Condensationsproduct, Schmelzp. 230 bis 232°. — Die Citralidencyanessigsäure, $C_9H_{15}.CH:C(CN).COOH$ (Patent A. Strebel), Schmelzp. 122°, wird aus Citral und Cyanessigsäure mit 92 bis 95 Proc. (roh), bezw. 72 bis 75 Proc. (umkrystallisirt) Ausbeute erhalten. — Die *Semicarbazonprobe* giebt 60 bis 70 Proc. an bei 164° schmelzender Modification. Zur quantitativen Bestimmung ist sie *nicht geeignet*. Endlich wurde noch die Cyanessigsäureprobe mit der Natriumdisulfit- und Natriumsulfitcarbonatmethode quantitativ verglichen.

F. Tiemann[2]). Ueber die *Veilchenketone* und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der *Citral*-(Geraniol-)reihe. Es wird die Begründung der Constitution des *Irons* (I.), des *Irens* (II.) und ihrer Umwandlungsproducte durchgeführt:

I.



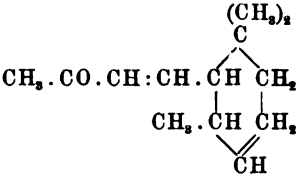
II.



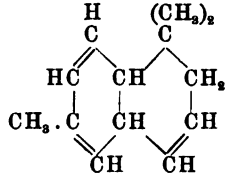
ferner die des *Ionons* (III.) und *Ionens* (IV.), wobei nunmehr eine andere Stelle für die Doppelbindung nachgewiesen wird:

Statt:

III.



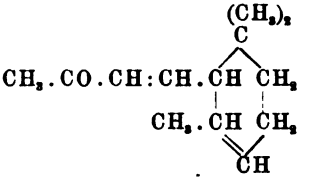
IV.

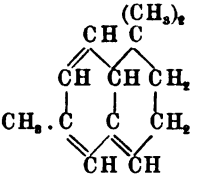


[1]) Ber. 31, 3324—3340. — [2]) Daselbst, S. 808—866.

Digitized by Google

Nunmehr:

IIIa. 

IVa. 

Weiterhin werden die Constitutionen der *Citralverbindungen* begründet:

Natürliches Methylheptenon, $CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$,
Geraniumsäure, $CH_3.C(CH_3):C:CH.CH_2.C(CH_3):CH.COOH$,
Geraniol, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.OH$,
Linalool, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$,
Pseudojonon, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.CO.CH_3$,
Geronsäure, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.COOH$,
Isogeronsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.COOH$ [1]).

F. Tiemann [2]). Ueber die Zerlegung des *Ionons* in *zwei Spielarten*, *α*- und *β*-Ionon. — Die Isomerie ist vermuthlich eine geometrische:

$$\begin{array}{l} R-C-H \\ \quad\| \\ H-C-CO.CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} H-C-R \\ \quad\| \\ H-C-CO.CH_3. \end{array}$$

Die Eigenschaften der Isomeren (Trennung durch die Semicarbazone) ist durch folgende Tabelle illustrirt. Die aus beiden erhaltenen *Ionene* und Oxydationsproducte sind identisch. *α* geht durch concentrirte Schwefelsäure in *β* über, letzteres liefert bei längerer Einwirkung von alkoholischem Kali neben viel Harz die *α*-Form.

	α-Ionon	*β*-Ionon	Gewöhnliches Ionon
Siedep. bei 12 mm	—	—	126—128°
Siedep. bei 11 mm	123—124°	—	—
Siedep. bei 10 mm	—	127—128,5°	—
Dichte bei 20°	0,932	0,946	0,9351
Schmelzp. des Oxims	89—90°	ölig	89—90°
Schmelzp. der Oximessigsäure . .	98—99°	103°	103°
Schmelzp. des Semicarbazons . . .	107—108°	148°	109—110°
Schmelzp. des p-Bromphenylhydrazons	142—143°	115—116°	142—143°
Schmelzp. des Hydrazons	99°	104—105°	—

[1]) Ber. 31, 881—890. — [2]) Daselbst, S. 867—881.

Digitized by Google

α-Ionon bildet mehrere isomere Semicarbazone. Am leichtesten zu isoliren ist die stabilste, bei 137 bis 138° schmelzende Modification. Ob die bei 107 bis 108° schmelzende Form ein Individuum oder ein Gemenge ist, bleibt aufzuklären. F. Tiemann [1]).

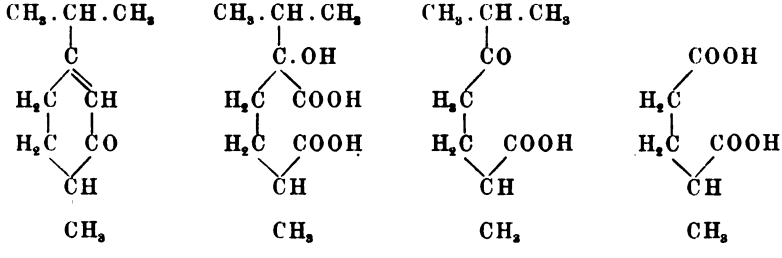
Trennnng von *Citronellal* oder *Citral* mittelst der Bariumdisulfitverbindung. J. Flatau und H. Labbé [2]).

Citral (Geraniol) und Lemongrasöl. — Polemik gegen F. W. Semmler. W. Stiehl [3]).

Methylheptenon, natürliches. Einwirkung von Essigester und Natriumderivate. G. Léser [4]).

II. Monocyklische Terpene.

Carvenon. Die Darstellung aus Dihydrocarvon, sowie der *Abbau* durch Oxydation zu α-Methylglutarsäure wurde von F. Tiemann und F. W. Semmler [5]) beschrieben und durch folgende Formeln illustrirt:

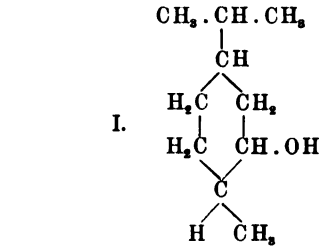


„*Carvenol*" wird das von March und Gardner [6]) aus *Chlorcampher* und concentrirter Schwefelsäure erhaltene *Oxycamphen* oder *Camphenol* genannt. Darstellung, Reinigung. Siedep. 104° bei 10 mm. Phosphorpentachlorid liefert *Chlorcymol*, Benzoylchlorid *Cymol*. — Carvenolsemicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3$, Tafeln, Schmelzp. 202 bis 203°. — Carvenol, mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, giebt *Carvanol* (I.), Siedep. 109 bis 110° bei 14 mm, pfefferminzartiger Geruch. — Chromsäure erzeugt Carvanon (II.), Siedep. 94 bis 100° bei 14 mm, 214 bis 219° bei 760 mm; Oxim, Schmelzp. 108,5°; Semicarbazon, Schmelzp. 173°. Für *Carvenol* werden die Formeln III. und IV. aufgestellt [7]):

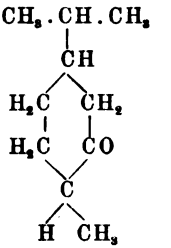
[1]) Ber. 31, 1738. — [2]) Bull. soc. chim. 19, 1012. — [3]) Chemikerzeit. 22, 1086. — [4]) Compt. rend. 127, 763. — [5]) Ber. 31, 2889. — [6]) Chem. Soc. J. 71, 285. — [7]) J. E. Marsh und A. Hartridge, daselbst 73, 852—862.

Digitized by Google

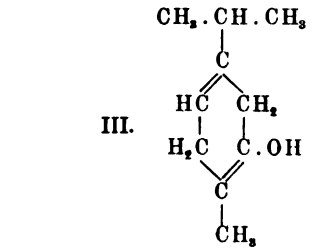
I.



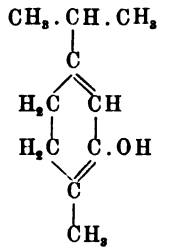
II.



III.



IV.

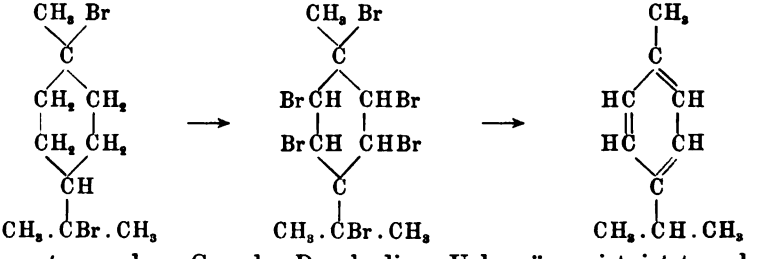


Carvoxime. Löslichkeit von r- und l- in r-Limonen; Löslichkeit von activem und inactivem in festem und in flüssigem Zustande. H. Goldschmidt und H. C. Cooper[1]).

Acetalbildung des *Carvols.* L. Claisen[2]).

Oxydation des *Oxaminocarvoxims.* C. Harries[3]).

A. Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (XXI)[4]). — Die Ueberführung der *monocyklischen* Terpene in die zugehörigen *Benzolderivate* gelingt in der Weise, dafs man das *Dihydrobromid* durch Einwirkung von *Brom* bei *Jod*zusatz in der Kälte *perbromirt* und sodann mittelst Zink und Salzsäure bezw. Natrium und Alkohol vollständig *entbromt.* So lieferte *Limonen* (Dipenten) β-Cymol:

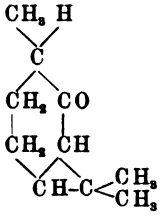


Carvestren gab m-Cymol. Durch diese Uebergänge ist jetzt auch die Beziehung des Carvons (I.) zum *Carvestren* (VI.) aufgeklärt:

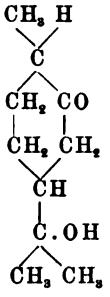
[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26, 711—718. — [2]) Ber. 31, 1010. — [3]) Daselbst. S. 1809—1812. — [4]) Daselbst, S. 1401—1405.

Digitized by Google

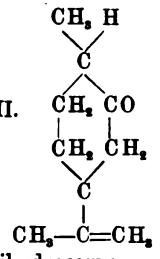
I.



II.

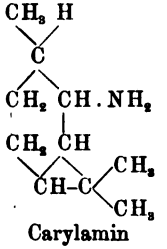


III.



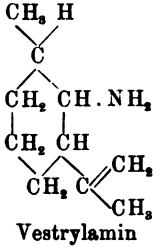
Dihydrocarvon

IV.



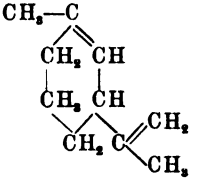
Carylamin

V.

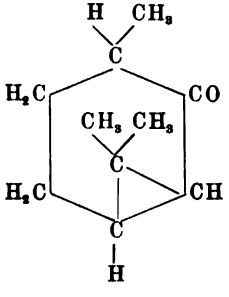


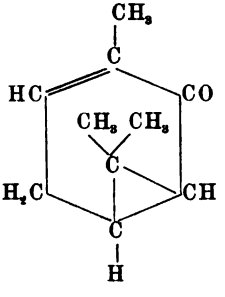
Vestrylamin

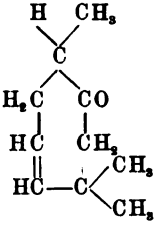
VI.



A. Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (XXII)[1]). — I. *Sylvestren* (activ) aus dem finnländischen Terpentinöl lieferte nach der oben beschriebenen Methode *Metacymol*. Es repräsentirt also das Sylvestren das *Limonen* der *Meta*cymolreihe. — II. Gruppe des Dihydrocarvons. Die Bindung zweier Methyle am selben Kohlenstoff („gem") wurde für das *Eucaron* II nachgewiesen. Die Beziehung desselben zum Caron (I.), zum Dihydrocaron (III.) ergiebt sich aus folgenden Constitutionen:



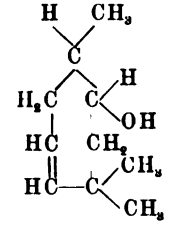




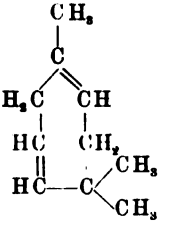
III. Dehydrirung des *Euterpens*. Dieselbe führte zum *Dimethyläthylbenzol*, wonach für das Euterpen noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln bleibt:

[1]) Ber. 31, 2067—2079.

Digitized by Google

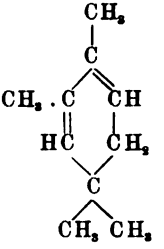


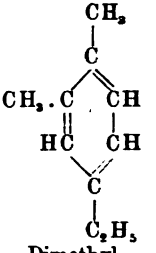
Dihydroeucarvol



Euterpen

oder

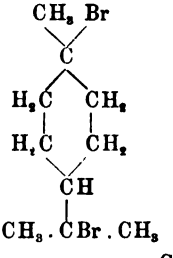




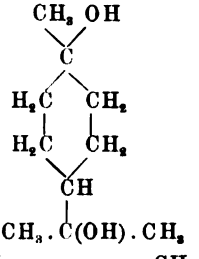
Dimethyl-
äthylbenzol

A. Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (XXIII)[1]). — Vom *Dipentendihydrobromid* (I.) ausgehend, wurde das *Terpin* (II.), vom *Dibromtetrahydrocarvon* (III.) aus das *Oxybromtetrahydrocarvon* (IV.) und das *Ketoterpin* (V.) dargestellt:

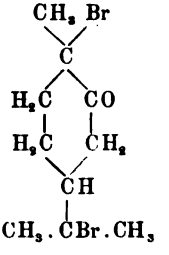
I.



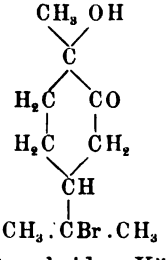
II.



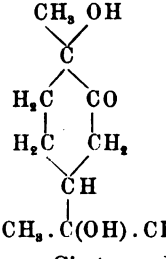
III.



IV.



V.

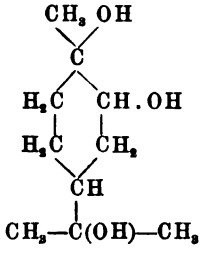


Während die ersten beiden Körper zwar Cis-trans-Isomerie, aber keine optische Activität zeigen, sind die vom *activen Carvon* derivirten Producte III. bis V. wegen der asymmetrischen Stellung der Ketongruppe alle activ. Das active Ketoterpin V. geht durch Reduction in ein actives 1-2-8-*Trioxyterpan* VI. über. Dasselbe liefert das active Ketolacton VII. Dafs aus ihm eine inactive Terpenylsäure VIII. bei der Oxydation entsteht, ist erklärlich, da die Reaction in *alkalischer* Lösung zur Diaterpenylsäure IX. führt, bei der Activität nicht möglich ist:

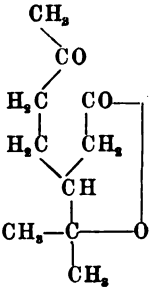
[1]) Ber. 31, 3208—3217.

Digitized by Google

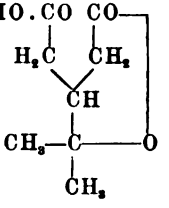
VI.



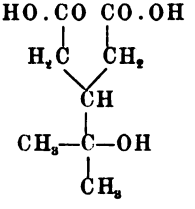
VII.



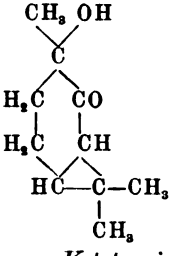
VIII.



IX.



Die Eigenschaften der *neuen* Verbindungen sind die folgenden: 1,8-*Oxybromtetrahydrocarvon* (IV.) Prismen, Schmelzp. 69 bis 71°, optisch activ.



Oxycaron. Farbloses Oel, Siedep. 134 bis 135° bei 19 mm. Die Lösung in der doppelten Gewichtsmenge Aether im dcm-Rohre drehte: + 32,66°. d-Oxycaron*oxim*, glasglänzende Prismen, Schmelzp. 138°. — d-Oxycaron*semicarbazon*, seidenglänzende Nadeln, Schmelzp. 197°. — d-Oxycaron*phenylurethan*, vierseitige Prismen, Schmelzp. 190°.

Ketoterpin (V.), Schmelzp. 78 bis 80°; Siedep. 163 bis 165° bei 16 mm; 37 proc. alkoholische Lösung drehte im dcm-Rohr: — 32,5°. Verdünnte Schwefelsäure wandelt das Ketoterpin in *Carvakrol* um. Na-Salz. — Ketoterpin*oxim*, sechsseitige Tafeln, Schmelzp. 163°. — *Semicarbazon*, Nadeln, Schmelzp. 184 bis 185°. — *Phenylhydrazon*, Nadeln oder Würfel, Schmelzp. 150 bis 160°.

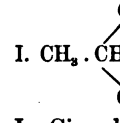
Trioxyterpan (VI.), sechsseitige Tafeln, Schmelzp. 97 bis 98°. 20 proc. alkoholische Lösung dreht: + 0,55°. Oxydation mit Chromsäure liefert das *Methylketon* der *Homoterpenylsäure* (VII.), Prismen, Schmelzp. 48 bis 49°. Drehgröfse der 13 proc. alkoholischen Lösung: + 5,77°.

In analoger Weise wurden die Derivate des *inactiven* Dihydrocarvons dargestellt:

Digitized by Google

	Activ	Inactiv	
1-2-8-Trioxyterpan . .	Schmelzp. 97 bis 98	121 bis 122	Wallach[1]).
Methylketon	Schmelzp. 48 bis 49	62 bis 63	

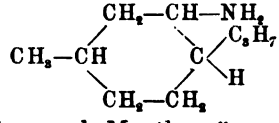
Cineolsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entstehen zwei Säuren:



II. $CH_3.CH:CH.CH_2.CH(COOH).C(OH)(CH_3)_2$

I. Cineolensäure, Tafeln oder Prismen, Schmelzp. 83 bis 84°, Siedep. 127,5 bis 129,5° bei 13 mm; 250° bei 760 mm. II. Isomere Säure, Nadeln, Schmelzp. 53 bis 54°, Siedep. 158 bis 160° bei 13 mm; Mg-Salz. Diese Säure verliert bei der gewöhnlichen Destillation Wasser und liefert eine flüssige Säure $C_9H_{14}O_2$. H. Rupe[2]).

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele (XL)[3]). — Cis-trans-Isomerie in der *Menthol*reihe.



L-trans-Menthylamin aus l-Menthonsäure, Siedep. 209 bis 210°. Carbamid, Schmelzp. 134 bis 136°; Phenylcarbamid, Schmelzp. 140 bis 141°; das Nitrit liefert Menthol. L-Menthylmethylnitrosamin, $C_{10}H_{19}N(NO)CH_3$. Gelbes Oel, Siedep. 145 bis 146° bei 18 bis 20 mm. — L-Menthyläthylnitrosamin, Siedep. 155 bis 156° bei 22 mm. Schmelzp. 52 bis 53°. — L-Menthylpropylnitrosamin, Siedep. 159 bis 161° bei 20 mm. — L-Menthylisobutylnitrosamin, Siedep. 160 bis 161°, Schmelzp. 52 bis 53°. — L-Menthyltrimethylammoniumjodid, Schmelzp. 190°. Trijod, Schmelzp. 117 bis 118°. — L-Menthyltrimethylammoniumhydroxyd, farblose, krystallinische, sehr hygroskopische Masse. Giebt bei der Destillation Trimethylamin und Menthen, $[\alpha]_D = +89{,}307°$. Letzteres konnte *nicht* in ein Nitrosochlorid übergeführt werden.

d-cis-Menthylamin. Aus Menthon und Ammoniumformiat. Trennung von trans mittelst der Formylverbindungen (d-, Schmelzp. 117 bis 118°, schwerer löslich als l-). Siedep. der Base 207 bis 208°. Carbamid, Schmelzp. 155 bis 156°. — Phenylcarbamid, Schmelzp. 177 bis 178°. — Trimethylammoniumjodid, Schmelzp. 160 bis 161°.

---

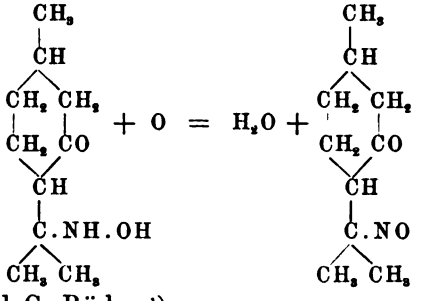
[1]) Ann. Chem. 275, 153. — [2]) Arch. sc. phys. nat. Génève 6, 388. — [3]) Ann. Chem. 300, 277—285.

Digitized by Google

Das hier gewonnene Hydroxyd verhält sich wie das der trans-Form (s. o.), doch konnte das aus ihm erhaltene Menthen *leicht* in ein Nitrosochlorid übergeführt werden.

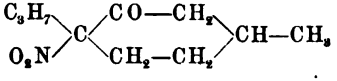
Das d-Menthylamin lieferte mit salpetriger Säure u. A. ein *Menthen*, Siedep. 164 bis 165°; $[\alpha]_D = +55{,}44°$. Dieses giebt ein Nitrosochlorid, das mit Benzylamin das Menthennitrolbenzylamin, Schmelzp. 107 bis 108°, erzeugt.

8-Nitrosomenthan (Schmelzp. 35°) entsteht durch Oxydation aus *Pulegonoximhydrat* (Schmelzp. 157°):



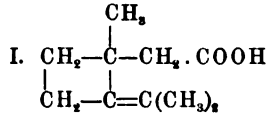
C. Harries und G. Röder [1]).

l-Menthon. Die Nitrirung liefert ein *d-Nitromenthon*:



Dasselbe wurde zu *Amidomenthon* reducirt: Siedep. ca. 125° bei 15 mm; 235 bis 237° an der Luft. — Chlorhydrat, Schmelzp. 245 bis 247° (Zers.). — Oxim, Siedep. 183 bis 185° bei 20 mm; Chlorhydrat, Schmelzp. 110°. — Semicarbazon, Schmelzp. 80°. — *Mentholamin*, aus vorigem durch Natrium und Alkohol: Siedep. 147 bis 150° bei 20 mm, 254° an der Luft, $[\alpha]_D = -6°$; Sulfat. — *Amidomenthonsäure* gibt bei der Reduction ein Diamin $C_{10}H_{14}(NH_2)_2$, Siedep. 240 bis 243°; Salze krystallisiren schlecht. M. Konowalow und W. Jschewsky [2]).

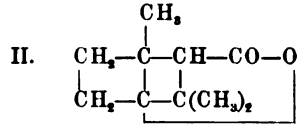
O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele (XXXIX) [3]).

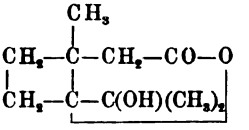


[1]) Ber. 31, 1809. — [2]) Daselbst, S. 1478—1481. — [3]) Ann. Chem. 300, 259—277.

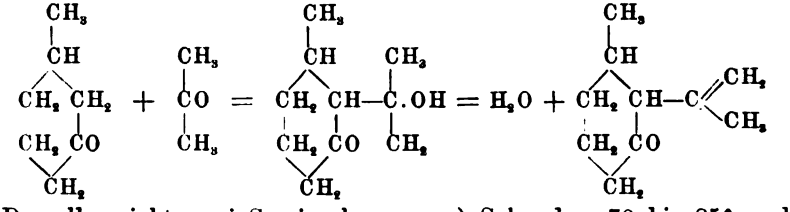
Digitized by Google

I. *Pulegen*säure aus Pulegon, Ausbeute 45 bis 50 Proc. Pulegensäuremethylester, Siedep. 89 bis 90°. Andeutung der Existenz einer isomeren Pulegensäure β: Siedep. 256 bis 260°, Amid, Schmelzp. 152° (das der α-Säure, Schmelzp. 121°). Sie wurde in ein Lacton, $C_{10}H_{14}O_2$, Pulegenolid (II.) und dieses in die Oxysäure übergeführt:

II. 

III. 

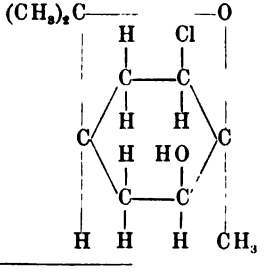
Aus dem Pulegenolid entsteht bei der Oxydation ein Oxylacton (III.). — II. Synthetisches *Pulegon* aus Aceton und Methylhexanon:

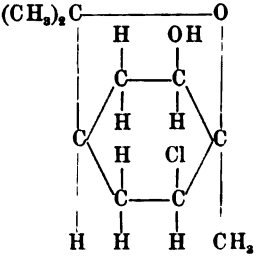


Dasselbe giebt zwei Semicarbazone: a) Schmelzp. 70 bis 85° und b) Schmelzp. 144°. Es dreht rechts. Oxim flüssig, Siedep. 145° bei 15 mm. Ueberführung in ein Benzylidenderivat, Schmelzp. 86 bis 87°; in Pulegol.

III. Dicyklische Terpene.

d-Pinen, $[\alpha]_D = +\ 8{,}5°$, und unterchlorige Säure geben zwei isomere Chlorhydrazine, $C_{10}H_{17}ClO_2$. a) Schmelzp. 104 bis 105°, inactiv. b) Schmelzp. 131 bis 132°, $[\alpha]_D = -\ 87{,}39°$ [1]). — l-Pinen, Schmelzp. 155,5 bis 156,5°, $[\alpha]_D = -\ 37{,}50°$, giebt nur ein Chlorhydrin. c) Schmelzp. 131 bis 132°, $[\alpha]_D = +\ 88{,}23°$. Dieses ist der optische Antipode des l-Chlorhydrins (b). a) ist die rhombische Form, aus b) + c) erhalten. Alle drei haben die gleiche geometrische Form. — Discussion über die Formeln:



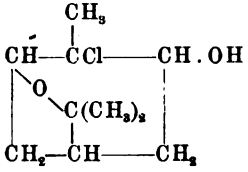


[1]) Vgl. Ber. 29, 686.

Digitized by Google

Aus Pinol entsteht ein Chlorhydrin, Schmelzp. 52 bis 54°, Nadeln, Löslichkeit. Kalihydrat liefert Pinolglycolanhydrid, Siedep. 205 bis 208°. O. Wallach[1]).

Dieses giebt mit verdünnter Schwefelsäure Pinolglycol, Schmelzp. 122 bis 124°. Für das Chlorhydrin ergiebt sich aus der Oxydation zu einem Keton (dessen Hydrazon, $C_{16}H_{21}ClON_2$, Schmelzp. 107 bis 108°) die Formel:

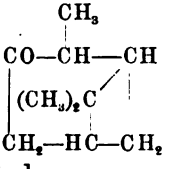


Unter bestimmten Verhältnissen liefert Pinen das Tricyclendichlorid[2]), monokline Krystalle, Schmelzp. 165 bis 168°.

A. Ginsberg und E. Wagner[3]).

Pinolglycol aus Dibrompinol unterscheidet sich von dem aus Pinol und Permanganat erhaltbaren durch cis-trans-Isomerie. Monokline Tafeln aus Wasser, Schmelzp. 128 bis 129°; rhombische Blättchen aus Essigäther, Schmelzp. 126 bis 127°. Sublimirt zu dünnen Blättchen, Schmelzp. 128,5 bis 129,5, Siedep. 281 bis 282°. — Essigester, $C_{10}H_{16}O(O.CO.CH_3)_2$. Dicker Syrup, D_{20}^{20} 1,1360, Siedep. 165 bis 167° bei 17 mm; optisch inactiv. Liefert bei der Verseifung das ursprüngliche Glycol. — Mono- und Diurethangemisch, Schmelzp. 151 bis 154°. Theoretisches. K. Slawinski[4]).

Aus *Pinen* erhielt O. Wallach[5]) einen neuen Campher: *Pinocampher*. Er bildete sich neben *Pinocarven*[6]) mit 20 Proc. Ausbeute bei der Behandlung des Nitrosopinens mit Eisessig und Zinkstaub, ist flüssig, Siedep. 211 bis 219°. Er wurde ferner durch das bei 199 bis 200° schmelzende *Semicarbazon* und das *Oxim* vom Schmelzp. 86 bis 87° charakterisirt. Die Reduction des Camphers lieferte das flüssige Pinocamphol, $C_{10}H_{17}OH$, das zu Cymol gespalten wurde. Für die Auffassung des neuen Camphers als einer vier-sechsgliedrigen Ringcombination:



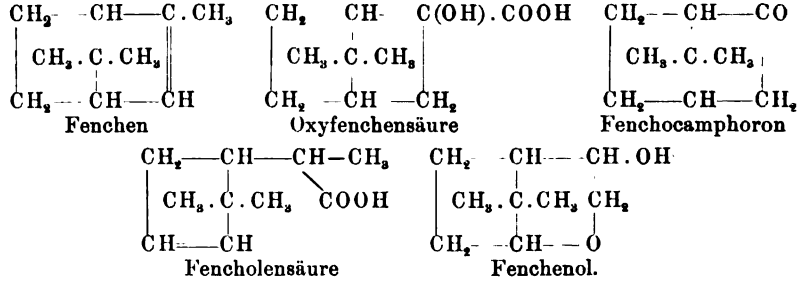
sprechen verschiedene Gründe.

[1]) Ann. Chem. **291**, 355. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 121. — [3]) Daselbst **30**, 675—693. — [4]) Daselbst, S. 195—214. — [5]) Ann. Chem. **300**, 286. — [6]) Daselbst **277**, 150.

Digitized by Google

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele. XLII [1]).

Fenchocarbonsäure. 2 Isomere. Darstellung aus Fenchon, Natrium und Kohlensäure. *α*) Schmelzp. 141 bis 142°. Siedep. 175° bei 11 mm. $[\alpha]_D = +11{,}28°$ (Aether 4,5 proc.). Pb-, Ag-Salz. — *Anhydrofenchoncarbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$, Schmelzp. 175°, Siedep. 275 bis 277°. Pb-, Ag-Salz. Oxydation. — *Oxycarbofenchonon*, $C_{11}H_{16}O_2$, aus fenchocarbonsaurem Bleï. Gelbe Prismen oder Tafeln, Schmelzp. 96°, Siedep. 273 bis 274°. Oxim, Schmelzp. 108°. — Einwirkung von Ammoniak auf das Oxycarbofenchon. *β*) Schmelzp. 76 bis 77°, dreht schwächer rechts als *α*. Unbeständiger als *α*; aus Oxycarbofenchon und Natronlauge. Oxydation zu Fenchon. Die Isomerie wird als „physikalische" bezeichnet; die *α*-Säure soll der *trans*-, die *β*-Säure der cis-Modification entsprechen. — *Fencholensäure.* Hydrochlormethylester, $C_{10}H_{16}ClO_2 . CH_3$, Siedep. 124 bis 125° bei 14 mm. — *Fencholensäuremethylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, Siedep. 97 bis 98° bei 13 mm. — *Fencholenalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 94 bis 96° bei 20 mm. — *Fenchelen*, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 175 bis 178°; 66 bis 70° bei 20 mm. — *Bromlacton* aus *Fencholensäure*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, Schmelzp. 56°. — Oxydation des Fenchens: *Oxyfenchensäure*, $C_8H_{14}C(OH)COOH$, Schmelzp. 152 bis 153°. — *Fenchocamphoron*, $C_9H_{14}O$, Siedep. 202°, Schmelzp. 109 bis 110°. — *Fenchocamphorol*, $C_9H_{15}.OH$, Schmelzp. 128 bis 130°. — *Fenchocamphoroxim*, $C_9H_{14}:NOH$, Schmelzp. 69 bis 71°. — *Fenchocamphonitril*, $C_8H_{13}.CN$. Oel. — Oxydation des Fenchocamphorons mit Salpetersäure. — Constitutionsbegründungen:



O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele. XLIII [2]).

Fenchon. Die vom d-Fenchon derivirenden Körper werden mit D, die vom l-Fenchon abstammenden mit L bezeichnet.

[1]) Ann. Chem. **300**, 294—322. — [2]) Daselbst **302**, 371—387.

Digitized by Google

— *Fenchylchlorid* aus D-l-Fenchylalkohol (Schmelzp. 45°). $C_{10}H_{17}Cl$, meist linksdrehend. — *D-d-* und *D-l-Fenchen* aus D-l-Fenchylchlorid. Im 1 dcm-Rohre schwankten die Ablenkungen von $[\alpha]_D = +21°$ bis $[\alpha]_D = -21°$. — *d-Fenchen* aus d-Fenchon wird bei mehrstündigem Erwärmen mit verdünnten Säuren, am besten mit alkoholischer Schwefelsäure, in l-Fenchen verwandelt. — Isomere *Oxyfenchensäuren* aus D-d- und D-l-Fenchen, sowie aus L-d- und L-l-Fenchen. D-l-Fenchen wird durch 3 proc. Permanganatlösung in der Kälte nur sehr langsam, D-d-Fenchen in wenigen Minuten oxydirt. Aus D-l-Fenchen entsteht D-l-Oxyfenchensäure, $C_3H_{14}C(OH).COOH$, Schmelzp. 152 bis 153°, Blättchen, $[\alpha]_D = -56{,}75°$ bezw. $-56{,}84°$. D-d-Fenchen liefert D-d-Oxyfenchensäure, Prismen, Schmelzp. 138 bis 139°, $[\alpha]_D = +7{,}696°$ bezw. $+7{,}686°$. L-d-Oxyfenchensäure, aus l-Fenchon über L-d-Fenchylalkohol ($[\alpha]_D = +10{,}36°$), das Chlorid und Fenchen gewonnen, Schmelzp. 152 bis 153°, $[\alpha]_D = +57{,}29°$. Das racemische Gemisch von D-l- und L-d-Oxyfenchensäure stellt undeutlich ausgebildete Krystalle dar, Schmelzp. 142 bis 143°. Die fractionirte Oxydation (s. o.) bietet ein Mittel, um aus einem Gemenge von D-d- und D-l-Fenchen letzteres rein zu isoliren. Oxyfenchensäure kann direct durch Oxydation des Fenchylchlorids gewonnen werden, letzteres wieder aus Fenchen, und zwar aus D-d-Fenchen ($[\alpha]_D = +20°$), giebt Rohchlorid mit $[\alpha]_D = -7°$; D-l-Fenchen ($[\alpha]_D = -15{,}3°$) giebt Chlorid $[\alpha]_D = -10°$. Einwirkung von Anilin. — *D-d-Fenchocamphoron*, $C_9H_{14}O$, aus D-l-Oxyfenchensäure, $[\alpha]_D = +14{,}64°$ (10 Proc. Aether). Oxim $[\alpha]_D = -50{,}30°$. — Semicarbazon, Schmelzp. 210 bis 212°, $[\alpha]_D = -131{,}3°$ (Eisessig). *D-l-Fenchocamphoron* aus D-l-Oxyfenchensäure (Schmelzp. 138°), Schmelzp. 62 bis 63°, Siedep. 201 bis 202°, $[\alpha]_D = -16{,}69°$ (Aether). — Oxim, Schmelzp. 54 bis 56°, $[\alpha]_D = +49{,}03°$ (Aether). — Semicarbazon, Schmelzp. 204 bis 206°, $[\alpha]_D = +58{,}11°$ (Eisessig).

d-Fenchon

↓

l-Fenchylalkohol, Schmelzp. 45°.

d-Fenchen		l-Fenchen
Schmelzp.		Schmelzp.
d- 138—139°	Oxyfenchensäure	l- 152—156°
l- 62—63°	Fenchocamphoron	d- 109—110°
d- 54—56°	Fenchocamphoronoxim	l- 69—71°
d- 204—206°	Fenchocamphoronsemicarbazon	l- 210—211°

Digitized by Google

Die vorstehende *Tabelle* [1]) zeigt den interessanten Wechsel im Vorzeichen der Drehwerthe:

O. Wallach [2]) macht darauf aufmerksam, dafs alles dafür spricht, dafs d- und l-Fenchen nur *stereoisomer* sind. Da nur die d-Verbindung in *wenigen Minuten* durch *Permanganat* in der Kälte vollständig oxydirt wird, die l-Verbindung so aber nur *schwer* angegriffen wird, so mufs man bei der Anwendung des Permanganats als eines *diagnostischen* Mittels für die Ring-*Aethylen*bindung eine Einschränkung eintreten lassen. —

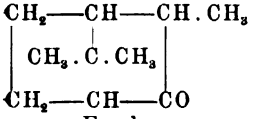
Fenchon, Siedep. 191 bis 192°, Schmelzp. 6°, $[\alpha]_D = +61{,}58°$, wurde zu *Fenchylalkohol*, Schmelzp. 45°, $[\alpha]_D = -13{,}38°$, reducirt; dieser lieferte *Fenchen*, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 152 bis 154°, $[\alpha]_D = -6{,}46°$. Anilinproduct aus Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_5$, dickes Oel. — Oxydation des *Fenchons* zu *cis-Camphensäure* und *Camphopyrsäureanhydrid*, Schmelzp. 178°.

Oxydation des *Terpentinhydrochlorids*: Camphersäure, Schmelzp. 202 bis 203°. Camphopyrsäureanhydrid, Schmelzp. 178°.

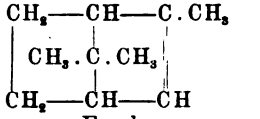
J. A. Gardner und G. B. Cockburn [3]).

*Halogen*derivate des *Fenchons*. — Fenchon liefert mit Phosphorpentachlorid wahrscheinlich zwei isomere α- und β-Chlorfenchenhydrochloride, die durch Destillation nicht getrennt werden können und gegen Wasserdampf, Anilin und Zinkstaub und Eisessig sehr verschieden beständig sind. Sie geben jedoch nur ein Chlorfenchen, Siedep. 80 bis 83° bei 16 mm; 190 bis 192° bei 760 mm. Löslichkeit. Schmelzp. α) 76 bis 78° bezw. β) 88 bis 90°; $[\alpha]_D = \alpha) +38{,}57°$ bezw. $\beta) +35{,}92°$. Trotz dieser Unterschiede der aus den beiden vermutheten Hydrochloriden erhaltenen Chlorfenchene werden sie für identisch erklärt. Chlorfenchen verhält sich zu Permanganat und gegen Brom wie eine *gesättigte* Verbindung.

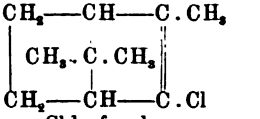
Die *Oxydation* von *Fenchon* mit Salpetersäure liefert Isobuttersäure, Dimethylmalonsäure, Dimethyltricarballylsäure, Isocamphoronsäure. Die Discussion der Constitutionen bringt folgende Bilder:



Fenchon



Fenchen



Chlorfenchen

Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *β-Fenchenhydrochloride*. — *Chlorbromfenchen*, $C_{10}H_{14}ClBr$, Siedep. 113 bis 114° bei 11 mm;

[1]) Ann. Chem. **302**, 385. — [2]) Daselbst, S. 386. — [3]) Chem. Soc. J. **73**, 275—280.

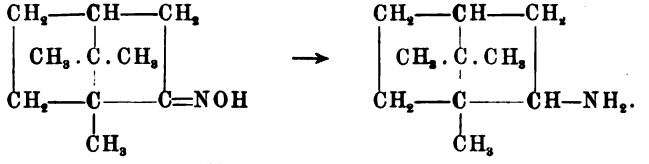
Digitized by Google

$[\alpha]_D = -8{,}42^0$. — Unterschiede zwischen *Chlorfenchen* und *Chlorcamphen*. J. A. Gardner und G. B. Cockburn[1]).

Synthetische *Isoborneole* sind identisch mit den *Fenchylalkoholen*. *Isoborneol-d-Fenchylalkohol*, Schmelzp. 42°, Siedep. 201°, $[\alpha]_D = +10{,}20^0$ aus l-Terpentin und Säuren. Essigester, Siedep. 125 bis 127° bei 5 mm, $[\alpha]_D = +56{,}39^0$. — Benzoësäureester, Siedep. 183 bis 188° bei 2 mm, $[\alpha]_D = +10{,}32^0$. — Chlorid, Siedep. 105 bis 110° bei 3 mm. — Oxydation des d-Fenchylalkohol mit Salpetersäure: 1. *l-Fenchon*, Schmelzp. 8,5°, Siedep. 193°, $[\alpha]_D = -64^0$; Oxim, $[\alpha]_D = -52{,}20^0$. 2. *i-Fenchon*, Siedep. 193°, $[\alpha]_D = -34{,}42^0$. G. Bouchardat und J. Lafont[2]).

M. O. Forster. Isomere *Bornylamine*[3]). — Trennung der beiden bei der Reduction von Campheroxim entstehenden durch die salzsauren Salze. a) *Bornylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, Schmelzp. 173°, $[\alpha]_D = +45{,}5^0$ (4 Proc. Alkohol). HCl-Salz, bei 320° nicht geschmolzen, $[\alpha]_D = +22{,}7^0$ (Alkohol). — Formylbornylamin, $C_{10}H_{17}.NH.CHO$, Schmelzp. 93°, $[\alpha]_D = -42{,}1^0$ (Alkohol). Verseift zur ursprünglichen d-Base. — Acetylbornylamin, $C_{10}H_{17}.NH.CO.CH_3$, Schmelzp. 145°, $[\alpha]_D = -42{,}9^0$. — Benzoylbornylamin, $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$, Schmelzp. 139°, $[\alpha]_D = -21{,}8^0$ (Alkohol). $PtCl_4$-Salz, Schmelzp. 321° (Zers.). — Carbamid, Schmelzp. 175°. — Phenylcarbamid, Schmelzp. 270°. — Pikrat, Schmelzp. 240° (Zers.).

b) *Neobornylamin*, $C_{10}H_{17}.NH_2$, Schmelzp. 180°, $[\alpha]_D = -31{,}3^0$ (Alkohol); HCl-Salz, schmilzt über 320°, $[\alpha]_D = -39{,}0^0$ (Alkohol). — Formylderivat, Schmelzp. 72 bis 73°, $[\alpha]_D = -19{,}4^0$. — Acetylderivat, Schmelzp. 143°, $[\alpha]_D = -19{,}5^0$ (Alkohol). — Benzoylderivat, Schmelzp. 130°, $[\alpha]_D = -44{,}7^0$. $PtCl_4$-Salz, Schmelzp. 303° (Zers.). — Carbamid, Schmelzp. 169°. — Phenylcarbamid, Schmelzp. 254°. — Pikrat, Schmelzp. 248°. Von a) entstehen 60, von b) 40 Proc. Da bei der Reduction des Campheroxims ein *drittes* asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, stehen die beiden Basen nicht im Verhältnifs optischer Antipoden:



Amidoborneol, $C_{10}H_{19}NO$, aus Isonitrosocampher. Dasselbe, Platten, verliert bei 90° Wasser, Schmelzp. 187°, Siedep. 264° bei

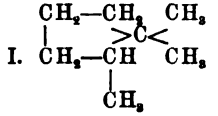
[1]) Chem. Soc. J. 73, 704—713. — [2]) Compt. rend. 126, 755—757. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 386—397.

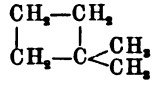
Digitized by Google

751 mm. — HCl-, Pt-, Au-Salz, Pikrat. — Harnstoffderivat, $C_{11}H_{20}O_2N_2$, mittelst Kaliumcyanat dargestellt, Nadeln, Schmelzp. 177°.

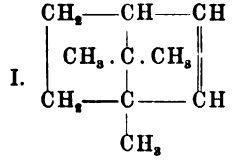
P. Duden und A. E. Macintyre [1]).

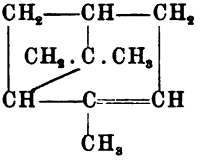
J. Bredt und R. Rübel [2]) schlagen vor, den ersteren Complex als *„Camphocean"* zu bezeichnen, analog dem Ausdruck *„Picean"* [3]) für die zweite Ringcombination:

I. 

II. 

Es liefse sich dann der Unterschied zwischen *Camphen* und *Pinen* kurz ausdrücken: ersteres enthält den Camphocean-, letzteres den Piceanring:

I. 

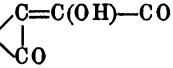
II. 

G. Blanc. Ueber *Campher* und Campherderivate [4]).

Begründung von Constitutionsformeln für Campher, Campholsäure, Isocampholsäure, Camphansäure, Campholacton, Lauronolsäure, Isolauronolsäure, Isolauronsäure, Sulfocamphylsäure, Campholen, α- und β-Campholensäure.

Acetalbildung des *Camphers*. L. Claisen [5]).

Campher. Einwirkung von Aethyloxalat. Die dabei gewonnene *Campheroxalsäure* wird krystallographisch charakterisirt:



Acetylirung führt zu *Acetylcampheroxalsäure*, Schmelzp. 133,5 bis 134,5°. Daneben entsteht ein Anhydrid, Schmelzp. 190°, und eine bei 242 bis 242,5° schmelzende Substanz.

Bromcampheroxalsäure, $C_{12}H_{15}O_4Br$. Salze.

Campheroxalsäurephenylhydrazon, $C_{12}H_{20}O_6$, Schmelzp. 214 bis 215°, aus Campheroxalsäure beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, Schmelzp. 91 bis 93°.

Aethylcampheroxalat, $C_{14}H_{20}O_4$, Nadeln, Schmelzp. 40,5°. Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin.

Methylcampheroxalat, $C_{13}H_{18}O_4$, Nadeln, Schmelzp. 74,5 bis 75°. Phenylhydrazon, $C_{19}H_{24}O_3N_2$, Nadeln, Schmelzp. 204 bis 205°;

---

[1]) Ber. 31, 1902. — [2]) Ann. Chem. 299, 162. — [3]) Vgl. A. v. Baeyer, Ber. 29, 2775. — [4]) Bull. soc. chim. 19, 350—361. — [5]) Ber. 31, 1010—1019.

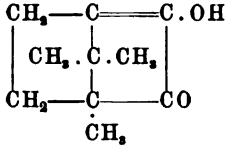
Digitized by Google

Eisessig verwandelt in *camphylphenylpyrazolcarbonsaures Methyl*, Nadeln, Schmelzp. 80,5 bis 81,5°.

Isamylcampheroxalat, Nadeln, Schmelzp. 98,5 bis 99,5°.

J. B. Tingle [1]).

Hydrodicamphen, $C_{20}H_{34}$. Aus Pinenchlorhydrat. Kubische Krystalle, Schmelzp. 75°, Siedep. 326 bis 327°, $[\alpha]_D = +15{,}27°$ bis 15,56°. A. Étard und G. Meker [2]).

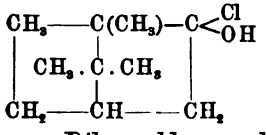


Reactionen des *Campherchinons*. Anhydridhaltige Schwefelsäure erzeugt das nebenstehende Oxyketon. O. Manasse und E. Samuel [3]).

Schmelzpunktsberichtigung einiger Derivate des *Amidocamphers*:

Formylamidocampher . . .	Schmelzp.	87°	statt	76—77°
Acetylamidocampher	„	121—122°	„	108°
Benzoylamidocampher . . .	„	141°	„	140° [4])

O. Manasse [5]).



Ein *Campherchlorhydrin*, Schmelzp. 243°, haben C. Istrati und A. Zaharia [6]) beim Eindampfen der wässerigen salzsauren Lösung des Camphers erhalten.

Dibromchlorcampher besteht nach T. M. Lowry [7]) aus einem Gemenge zweier Stereoisomeren, da der Schmelzpunkt von 81° auf 84°, $[\alpha]_D$ von 44,5° auf 51,3° (5 Proc. Chloroform) nach häufigem Umkrystallisiren steigt.

Chlorcampher, $[\alpha] = 95{,}8°$ bei 20° (5 Proc. Alkohol); *Dibromcampher*, $[\alpha]_D = 40{,}2°$ bei 20° liefsen sich nicht in Stereoisomere spalten. Auch der *β-α-Bromchlorcampher*, Schmelzp. 98°, $[\alpha]_D = 69{,}8°$ bei 15° (5 Proc. Chloroform), *β-α-Dibromcampher*, Schmelzp. 113°, $[\alpha]_D = 100°$ bei 13° (5 Proc. Chloroform) sind einheitlich.

A. Angeli. *Campheroxim* und salpetrige Säure. Polemik gegen Tiemann und Mahla [8]).

Halogennitrocampher. Salpetersäure erzeugt mit Brom- und mit Chlorcampher nur je ein Nitroproduct. Brom und Chlor aber ergeben mit alkalischen Lösungen von Nitrocampher stets Gemische von Stereoisomeren:

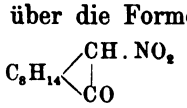
---

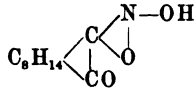
[1]) Amer. Chem. J. 20, 318—342. — [2]) Compt. rend. 126, 526. — [3]) Ber. 31, 3259—3260. — [4]) Ann. Chem. 274, 71, 93, 94. — [5]) Ber. 31, 3260. — [6]) Compt. rend. 127, 557. — [7]) Chem. Soc. J. 73, 569—588. — [8]) Gazz. chim. ital. 28, I, 11.

Digitized by Google

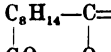
	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ Chloroform
α-Chlor-α'-nitro- . . .	95°	— 5°
α'-Chlor-α-nitro- . . .	132°	+ 13°
α-Brom-α'-nitro- . . .	107°	— 22°
α'-Brom-α-nitro- . . .	106°	+ 53°

Nitrocampher wurde bisher nur in einer Form erhalten. Speculationen über die Formeln:





Letztere soll dem nicht erhältlichen Pseudonitrocampher entsprechen, dessen Existenz aus der Erscheinung der Multirotation, welche Lösungen des Nitrocamphers zeigen, gefolgert wird. — *π-α'-Bromnitrocampher* existirt in drei Formen: 1. rhombisch, Schmelzp. 142°, Drehwerthe + 189° bis — 40° in einer 3,33 proc. Benzollösung (Pseudoform); 2. tetragonal, Schmelzp. 186°, Drehwerthe — 50° bis — 40° (normale Form); 3. undeutlich krystallinisch, Schmelzp. 126°, soll eine Mischung von 1 und 2 im Verhältnifs 5 : 1 sein.



Constitution des *Camphernitrophenols.*
T. M. Lowry[1]).

Hydroxydibromcamphersulfosäure[2]) ist ein Hydrat der Dibromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}Br_2SO_4 . H_2O$. Die wasserfreie Säure stellt Prismen dar vom Schmelzp. 245 bis 252° (Zers.). A. Lapworth und F. St. Kipping[3]).

Camphersulfonsäuren, $C_{10}H_{15}O . SO_3H$. I. Prismen, Schmelzpunkt 193°, $[\alpha]_D = + 21°$. Aus Campher und Essigschwefelsäureanhydrid. — NH_4-, Ba-, Chininsalze. — Sulfochlorid, $C_{10}H_{15}O . SO_2Cl$, Prismen, Schmelzp. 67 bis 68°. — Amide, $C_{10}H_{15}O . SO_2 . NH_2$: a) Blättchen, Schmelzp. 220°; b) aus den Mutterlaugen; kleine Prismen, Schmelzp. 125 bis 126°. — Anilid, $C_{10}H_{15}O . SO_2 . NH . C_6H_5$, Prismen, Schmelzp. 119°. — Phenylester, $C_{10}H_{15}O . SO_2 . O . C_6H_5$, Oel. — Camphersulfonsäureoxim, $HO . N = C_{10}H_{15} . SO_2 . OH$, Prismen, Schmelzp. 177 bis 178°. — Phenylhydrazon, $C_6H_5 . NH . N : C_{10}H_{15} . SO_2 . OH$, Schmelzp. 235°. — Phenylhydrazid, $C_6H_5NH . N : C_{10}H_{15} . SO_2 . NH . NH . C_6H_5$, Nadeln, Schmelzp. 149 bis 151°.

[1]) Chem. Soc. J. 73, 986—1006. — [2]) Daselbst 71, 1. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 197, S. 159.

Digitized by Google

II. Amorphe *Camphersulfosäure*: gelblich, syrupös; Ba-, NH_4-Salz. A. Reychler [1]).

Constitution der *Camphersäure* und des *Campher*. Erklärung der Abbaureaction. L. Bouveault [2]).

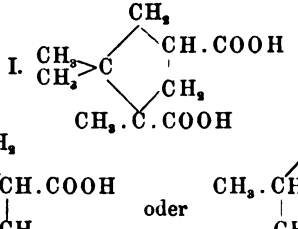
Camphersäure und *Isocamphersäure* verhalten sich bei der Anhydrirung mit Essigsäure in schwach alkalischer Lösung genau so wie die beiden stereoisomeren α-α_1-Dimethylglutarsäuren. K. Auwers [3]).

Camphersäureanhydrid. Einwirkung von Aluminiumchlorid: Säure, $C_{11}H_{16}O_3$, Schmelzp. 255 bis 257°; ψ-Campholacton, $C_9H_{14}O_2$, Siedep. 163 bis 164° bei 50 mm. F. H. Lees u. W. H. Perkin [4]).

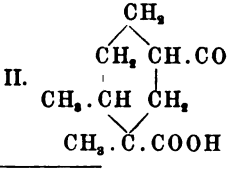
Die *Schmelze* der *Camphersäure* mit *Kali* oder *Natron* ergab nach A. W. Crofsley und W. H. Perkin jun. [5]): Essigsäure, Propion-, Isobutter-, Isovalerian-, Methylisopropylessigsäure, ferner wahrscheinlich Dimethyläthylpropionsäure (I.) (Hauptproduct), Methylisopropylbuttersäure II. und kleine Mengen von III:

I. $CH_3.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$
II. $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$
III. $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$.

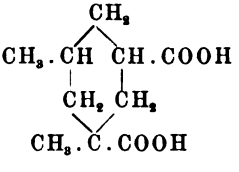
Unter den *nicht flüchtigen* Säuren wurden aufgefunden: Isopropylbernsteinsäure, Dihydrocamphersäure, $C_{10}H_{18}O_7$, Schmelzp. 105 bis 106°, inactiv, von der Derivate dargestellt wurden. Während obige Producte mittelst *Kali* entstanden, wurden bei der *Natron*schmelze neben einem Theil obiger noch andere Körper erhalten, unter denen die *Pseudocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, neu ist: sechsseitige Tafeln, Schmelzp. 119 bis 120°, Ag-Salz. Anhydrid, Nadeln, Schmelzp. 53 bis 54° (Derivate); ferner eine Säure $C_9H_{16}O_7$, Siedep. 254 bis 257° bei 50 mm. Anhydrid, Siedep. 185 bis 190° bei 35 mm. Die Verfasser nehmen für *Camphersäure* Formel I. an und discutiren für *Pseudocamphersäure* die beiden Schemata II.:



II.



oder



[1]) Bull. soc. chim. 19, 120—128. — [2]) Daselbst, S. 462—469. — [3]) Ber. 31, 2113. — [4]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 193, S. 111. — [5]) J. Chem. Soc. 73, 1—44.

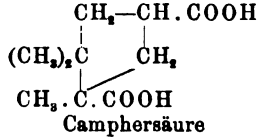
Digitized by Google

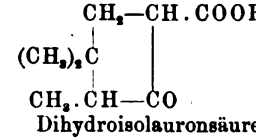
Danach würde die *Natron*schmelze den *Fünfer*ring in den *Sechser*ring umlagern.

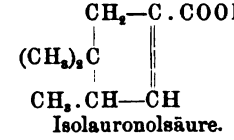
Camphersäure, *Lauronolsäure*. Lauronolsäure, Darstellung. Einwirkung von Salpetersäure u. a. — *Nitrocampholacton*, $C_9H_{13}O_2(NO_2)$, Schmelzp. 171°. Reduction zum Hydroxylaminderivat, $C_9H_{13}O_2(NH.OH)$, Schmelzp. 148°. Oxydation desselben zu *Nitrosocampholacton*, $C_9H_{13}O_2(NO)$, hellgrün, Schmelzp. 117°. — *Aminocampholacton*, $C_9H_{13}O_2(NH_2)$, Tafeln, Schmelzp. 39°, nach dem Verwittern im Vacuum 66°. *Hydroxycampholacton*, $C_9H_{13}O_2(OH)$, Schmelzp. 118°. — Discussion der Campherconstitution.

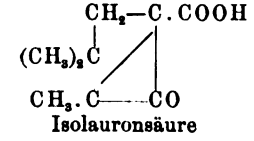
S. B. Schryver[1]).

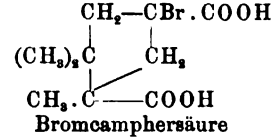
Sulfocamphylsäure und *Isolauronolsäure* nebst Bemerkungen über die Constitution des Camphers und einiger seiner Derivate. W. H. Perkin jun.[2]). — Es werden folgende Formeln ausführlich begründet:

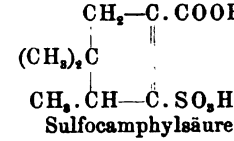

Camphersäure

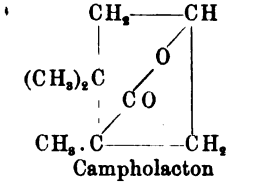

Dihydroisolauronsäure

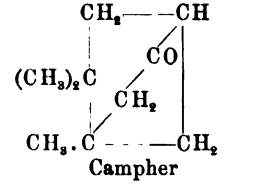

Isolauronolsäure.

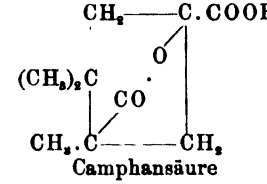

Isolauronsäure


Bromcamphersäure


Sulfocamphylsäure


Campholacton


Campher


Camphansäure

Die Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen sind die folgenden: *Sulfocamphylsäure*, $C_9H_{14}SO_5 + 3H_2O$, farblose Prismen; 2 Mol. Wasser gehen unterhalb 95°, das dritte zwischen 95 und 100° weg. K-, K_2-Salz. Na-Salz, $C_9H_{13}SO_5Na + 5H_2O$. — *Sulfocamphylchlorid*, $C_8H_{12}(COOH)SO_2Cl$, Schmelzp. 168° (Zers.). — *Chlordihydro-β-camphylsäure*, $C_8H_{12}Cl.COOH$, Schmelzp. 105 bis 106°. — *Dibromchlor-β-camphylsäure*, $C_8H_{12}ClBr_2.COOH$, Zersetzungsp. 171 bis 172°. — *β-Camphylsäure*, $C_8H_{11}.COOH$,

[1]) Chem. Soc. J. 73, 559—569. — [2]) Daselbst, S. 796—852.

Digitized by Google

Schmelzp. 103 bis 105°. — *Sulfocamphylbromid*, $C_8H_{12}(COOH)SO_2Br$, Schmelzp. 147 bis 150° (Zers.). — *Bromdihydro-β-camphylsäure*, $C_8H_{12}Br.COOH$, Schmelzp. 128 bis 129°. — *Isolauronolsäure*, $C_8H_{13}.COOH$, Schmelzp. 133 bis 135°, Siedep. 250°. — Methyläther, Drehung $+7'48''$ (bei 30° im 10,2-Rohr), Siedep. 204 bis 204,5°. — Aethyläther, Drehung $+10'12''$ (bei 24° im 10,2-Rohr), Siedep. 216°. — *Dibromisolauronolsäuremethyläther*, $C_8H_{13}Br.CO.OCH_3$, paraffinartige Masse. — *Dihydroisolauronolsäure*, $C_8H_{15}.COOH$, Siedep. 144° bei 22 mm. Ag-Salz; Methyläther, Siedep. 123 bis 126°. — *Isolauronsäure*, strohgelbe Prismen, Schmelzp. 133°. Ag-Salz; Oxim; $C_7H_{11}(C:NOH).COOH$, Zersetzungsp. 210 bis 222°. Semicarbazon, $C_7H_{11}(C:N_2H.CONH_2).COOH$, Schmelzp. 247 bis 248°. — Die Oxydation der Isolauronsäure zu γ-Dimethylacetylbuttersäure und α-Dimethylbernsteinsäure wurde durchgeführt. — *Dihydroisolauronsäure*, $C_9H_{14}O_3$, Schmelzp. 88 bis 89°, prismatische Nadeln. Giebt kein Lacton. Die Aetzkalischmelze liefert *Hydroxytolylsäure*, $C_6H_3(^1CH_3)(^2OH)(^4COOH)$. —

Aus *π-Bromcamphersäure* erhielt F. St. Kipping[1]) folgende Körper:

ω-π-Chlorbromcamphersäureanhydrid, $C_8H_{12}ClBr(CO)_2O$, rhombische Prismen, Schmelzp. 214 bis 215°.

ω-π-Chlorbromcamphersäure, $C_8H_{12}ClBr(COOH)_2$, Schmelzp. 197°.

π-Bromcamphersäure, Schmelzp. 176 bis 177°, aus dem Chlorbromanhydrid mit verdünnter Essigsäure, identisch mit der aus π-ω-Dibromcamphersäureanhydrid.

π-Bromcamphansäuremethylester, $CH_3.O.CO.C_8H_{12}Br\langle{}^{O}_{CO}$, rhombische Prismen, Schmelzp. 87 bis 88°.

π-Bromcamphanamid, $NH_2.CO.C_8H_{12}Br\langle{}^{O}_{CO}$, Nadeln, Schmelzp. 161 bis 162°.

π-ω-Dibromcamphersäureanhydrid giebt mit Alkalien Oxy-cis-π-camphansäure, mit Silbernitrat das γ-Lacton der Oxycamphotricarbonsäure. —

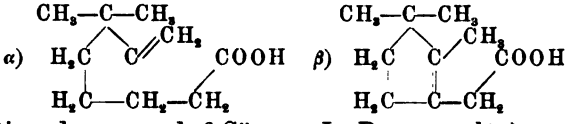
Krystallographisches über *Trans-π-Camphansäure*, $C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$ (Rechts- und inactive), aus Wasser; aus Essigätherlösung; aus Benzollösung; aus Chloroform. — *Cis-π-Camphansäure*, $C_{10}H_{14}O_2$. — Inactive *trans-Camphotricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$. —

[1]) Chem. Soc. J. 75, 125—144.

Digitized by Google

Actives und inactives *trans-Camphotricarbonsäureanhydrid*, $C_7H_{11}(CO)_2.COOH$. F. St. Kipping und W. J. Pope [1]).

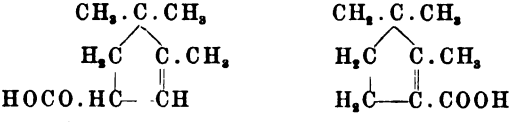
Campholensäure und Derivate.



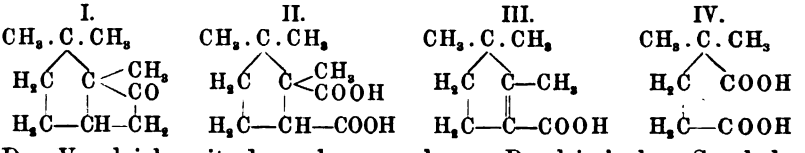
Constitution der α- und β-Säure. L. Bouveault [2]).

Lauronolsäure. Natriumamalgam reducirt nicht. Bromwasserstoff liefert Hydrobromid, $C_9H_{15}BrO_2$, Schmelzp. 133° (Zers.); Brom giebt $C_9H_{13}BrO_2$, Schmelzp. 185°; verdünnte Salpetersäure: $C_9H_{13}(NO_2)O_2$, Schmelzp. 170°. R. W. Collinson u. W. H. Perkin [3]).

Isolauronolsäure und *Camphersäure.* Constitution. Die Inactivität der ersteren entscheidet nach G. Blanc [4]) zu Gunsten der zweiten Formel:



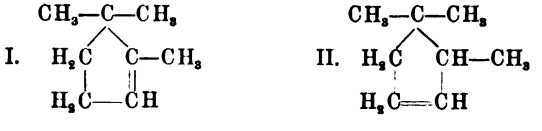
G. Blanc [5]) führte die Oxydation der *Isolauronolsäure* zu *Isolauronsäure* und *α,α-Dimethylglutarsäure* (IV.) durch und begründete folgende Constitutionen des *Camphers* (I.), der *Camphersäure* (II.) und der *Isolauronolsäure* (III.):



Der Vergleich mit dem oben gegebenen Perkin'schen Symbole zeigt, wie weit man hier noch von einer Uebereinstimmung der Ansichten entfernt ist.

Isolauronolsäure. Constitution. G. Blanc [6]).

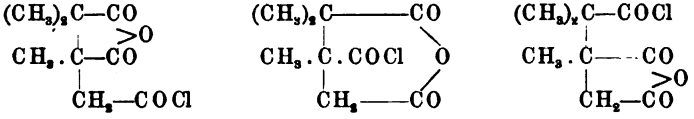
Der aus ihr erhältliche Kohlenwasserstoff hat Formel I, der aus Camphan- und Lauronolsäure dagegen Formel II.



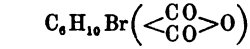
[1]) Zeitschr. Kryst. **30**, 444—471. — [2]) Bull. soc. chim. **19**, 563—573. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 193, S. 111. — [4]) Bull. soc. chim. **19**, 533. — [5]) Daselbst, S. 277—294. — [6]) Daselbst, S. 699.

Digitized by Google

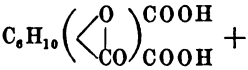
Die neueren Untersuchungen von J. Bredt über die Constitution des Camphers und seiner Derivate (IV. u. V.)[1]) betreffen die *Camphoronsäure*, *Camphoransäure* und die *β-Oxycamphoronsäure*. Es werden dabei Gründe für und gegen die Annahme von *Stereo*isomerie bei den beiden Modificationen des *Anhydrocamphoronsäurechlorids* discutirt:



Die Entscheidung zwischen den drei Structurmöglichkeiten ist noch nicht erbracht. Beide Chloride [α) Schmelzp. 131 bis 132°; β) Schmelzp. 38 bis 39°] geben dasselbe *Anilid*, Schmelzp. 202 bis 203°. Aus jedem der beiden *Bromanhydrocamphoronsäurechloride* entsteht ein Gemisch *zweier* Bromderivate:

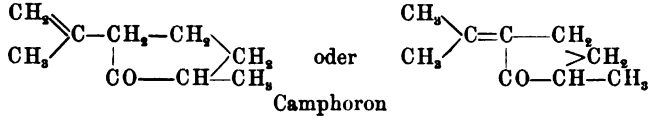


a) Schmelzp. 168° (Krystallmessung); b) nicht krystallisirt erhalten. — Von der *Bromanhydrocamphoronsäure*, Schmelzp. 154°, existiren zwei *Monomethylester*, α) Schmelzp. 100°; β) Schmelzp. 142°; Krystallmessung. α) geht beim Stehen der Reactionsflüssigkeit oder beim Behandeln mit Methylalkohol in β) über.

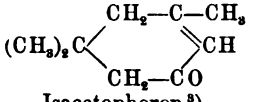


Camphoransäure giebt im Vacuum das *Anhydrid*, Schmelzp. 136 bis 137°. *Dimethylester*, lange Nadeln, gemessen, Schmelzp. 111°. — Monomethylester, farblose Krystalle, gemessen, Schmelzp. 81 bis 83°. — *β-Oxycamphoronsäure*, Schmelzp. 247 bis 249°. Umwandlung von Camphoransäure und β-Oxycamphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure.

J. Bredt und R. Rübel. *Isacetophoron* und *Camphoron* (V. Abhandlung über Campher)[2]). — Ersteres (aus Aceton) ist nicht mit letzterem identisch. Die Constitutionssymbole sind die folgenden:



Camphoron



Isacetophoron[3])

[1]) Ann. Chem. **299**, 131—160; vgl. hierzu O. Aschan, daselbst **302**, 55. — [2]) Daselbst **299**, 160—192. — [3]) Vgl. Gillet, Belg. Acad. Bull. **27**, 120—137.

Digitized by Google

Camphersäuren. Elektrische Dissociationsconstante.

Elektrolytische Dissociation der sauren Salze der *Campher-*, *Camphoron-*, *Oxycamphoronsäuren.*

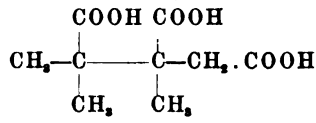
Leitvermögen der *Mesocamphersäure*, $C_8H_{14}(COOH)_2$.

W. A. Smith[1]).

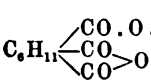
O. Aschan. Neue Beobachtungen über *Camphoronsäure* l[2]).

Beobachtungen über zweierlei Krystallisationsarten: a) feine Nadeln von schwachem Seidenglanz aus Wasser; b) grofsè körnige Krystalle, $[\alpha]_j = -27{,}2^0$ ($t = 17{,}3^0$, $p = 6{,}215$; 1 dm). b) geht beim Umkrystallisiren in a) über, $[\alpha]_j = -26{,}9^0$. Schmelzpunkt beider Formen 158°. Gröfsere Krystallfragmente schmelzen bei 167 bis 168°.

Constitutionserörterung. Die Bredt'sche Formel, experimentell durch Perkin und Thorpe[3]) erwiesen:



erklärt das Auftreten der *drei* Formen: d-, l-, r-. Erst durch Veränderungen an den anderen nicht asymmetrischen C-Atomen kann die Veranlassung zur Existenz weiterer Isomeren gegeben werden. — Umlagerungsversuche. — *Anhydrocamphoronsäure. Camphoronsäuremonomethylester. Anhydrocamphoronsäuremonomethylester*,



Schmelzp. 45°, β-Ester von Bredt[4]); $[\alpha]_D = +15{,}9^0$ ($t = 18{,}3^0$; $p = 5{,}005$; 1 dm). α-Ester, Schmelzp. 138°, $[\alpha]_D = +1{,}14^0$ ($t = 18{,}5^0$ in Aethylenbromid). Die Isomerie beruht auf Structurverschiedenheit, indem die Anhydridbindung labil anzunehmen ist.

Isocamphoronsäure aus Methylakrylsäureester und Natriummethylmalonsäureester nebst darauffolgender Umsetzung mit Jodessigester. Syrup. Pb-Salz. S. B. Schryver[5]).

IV. Sesquiterpene.

Caryophyllenderivate. Aus Caryophyllen, $[\alpha]_D = -8{,}74^0$, wurde das Nitrosochlorid, Schmelzp. 158 bis 160°, erhalten. *Humulen*, dessen Identität mit Caryophyllen[6]) aufgeklärt werden sollte, giebt Nitrosochlorid, Schmelzp. 164 bis 165°. Auch in den folgenden Derivaten zeigt sich die Verschiedenheit:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 193—264. — [2]) Ann. Chem. 302, 51—76. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 1169. — [4]) Ann. Chem. 292, 96. — [5]) Chem. Soc. J. 73, 68—71. — [6]) Chapman, daselbst 67, 54, 780.

Digitized by Google

	Caryophyllen Schmelzp.	Humulen Schmelzp.
Nitrosat	148—149°	162—163°
Nitrosit	107°	120—121°
Isonitrosit	53—56°	165—167°
Nitrolbenzylamin	125—128°	136°
Nitrolpiperidid	141—142°	153°
Oxim (?)	220—223°	—

E. Kremers, O. Schreiner und Ch. F. James [1]).

Verschiedene sauerstoffhaltige Verbindungen.

Vor dem Uebergang zu den *stickstoffhaltigen* activen Körpern seien hier einige Verbindungen erwähnt, die sich nicht direct in das System einordnen liefsen:

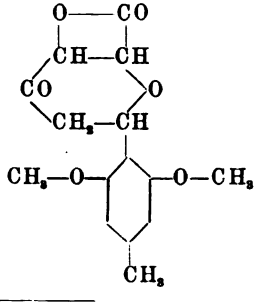
Robbenöl, Refractometergrade = + 32° bei 22°; reiner Leberthran + 43,5° bis + 45° bei 22°. E. Dowgard [2]).

Biliansäure aus Glykocholsäure, $C_{24}H_{34}O_8$, Schmelzp. 264°, $[\alpha]_D$ = + 76° (Alkohol). Krystallwasserbestimmung ($2\,H_2O$); Salze. Oxydationsversuche. G. Bulnheim [3]).

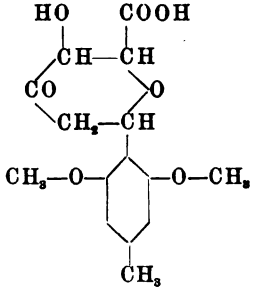
Podophyllotoxin, $C_{15}H_{14}O_6 + 2\,H_2O$ (aus indischem und amerikanischem P. emodi und P. peltatum), Nadeln, Schmelzp. 117°, $[\alpha]_D$ = —94° 48′ (Alkohol), wasserfrei: Schmelzp. 157°. $[\alpha]_D$ = — 78° 4′ (Alkohol). Alkalien liefern Podophyllsäure; Ag-; Cu-Salz. Na-Salz: $[\alpha]_D$ = — 83° 8′ (Wasser). — *Monobrompodophyllotoxin*, $C_{15}H_{13}O_6Br$, farblose Krystalle, Schmelzp. über 250°.

Pikropodophyllin (I.), $C_{15}H_{14}O_6$ (aus der Podophyllsäure II.), Schmelzp. 227°, inactiv:

I.



II.



[1]) Pharmaceutical Archives 1, 209—215. — [2]) Apoth.-Zeitg. 13, 449. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 296—324.

Digitized by Google

Monobrompikropodophyllin, $C_{15}H_{13}O_6Br$, Schmelzp. 138°. Aus beiden Isomeren: Podophyllotoxin und Pikropodophyllin entsteht bei der Destillation mit Zinkstaub: Dimethylnaphtalin (mit obigen Formeln schwer vereinbar). Aufserdem wurde isolirt *Podophylloresin*, dessen Acetat $C_{12}H_{10}O_4(OCOCH_3)_2$, Schmelzp. 198°. Die Kalischmelze liefert aus Podophylloresin Protocatechusäure und p-Oxybenzoësäure. W. R. Dunstan und T. A. Hemy [1]).

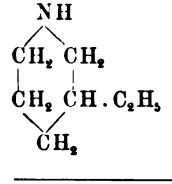
Alkaloidgruppe.

H. Kunz-Krause [2]) zieht für die Verwerthung der sogen. Vitali'schen Reaction zur Constitutionserschliefsung der *Alkaloide* folgende Schlufsfolgerungen aus seinen Untersuchungen: Alle untersuchten Alkaloide, die die *Methylimid*gruppe in *heterocyklischer* Bindung und zwischen je einer CH- bezw. CH_2-Gruppe enthalten, liefern nach Vitali Carbylamin. Ebenso zwei synthetische Basen von Guareschi, die die Methylimidgruppe zwischen CH_3–C– und –CO– bezw. zwischen $(CH_3)_2C$– und –CO– enthalten. Caffeïn, das bekanntlich *drei* Methylimidgruppen enthält: CO–N(CH_3)–C; CO–N(CH_3)–CO; CH–N(CH_3)–C giebt die Carbylaminreaction *nicht*.

A. B. Prescott und H. M. Gordin. Ueber einige Alkaloid-*perjodide* und die *volumetrische Bestimmung* der *Alkaloide* als höhere *Perjodide* [3]). — Dabei wurden beschrieben: Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3HJ.J_8$. — Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ.J_6$. — Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4HJ.J_6$. — Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HJ.J_3$.

Alkylwismuthjodide und *Wismuthjodide* des Atropins, Brucins, Strychnins. A. B. Prescott [4]).

A. Günther [5]) erzielte beim *β-Aethylpiperidin* die Spaltung des synthetischen, aus *β-Aethyl-ε-chloramylamin* gewonnenen inactiven in die beiden activen Componenten durch die *Tartrate*:



Das l-Base-d-bitartrat bildet feine Tafeln und Nadeln, Schmelzp. 169 bis 170°. — Aus dem Syrup, den die r-Base mit d-Weinsäurelösung beim Verdampfen hinterläfst, wurde durch *Impfen* mit *l-β-Propylpiperidin-d-bitartratkrystallen* das Salz erhalten. Die l-Base ist ein farbloses Oel,

[1]) Chem. Soc. J. 73, 209—226. — [2]) Pharm. Zeitg. 43, 828, 838. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 706—728. — [4]) Daselbst, S. 96—100. — [5]) Ber. 31, 2134.

Digitized by Google

Siedep. 155°; $[\alpha]_D = -4{,}51°$ bei 15° (1 dcm). — Das Chlorhydrat bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 142° (aus Benzol). Die d-Base (aus der Mutterlauge des obigen Bitartrats) besitzt $[\alpha]_D = +2{,}20°$ bei 13° (1 dcm). Das d-Base-l-bitartrat erscheint in Platten, die sich in federartig zerschlitzte, flache Tafeln umwandeln, Schmelzp. 174°. — Das Chlorhydrat hat den gleichen Schmelzpunkt wie das der l-Base, Schmelzp. 141 bis 142°.

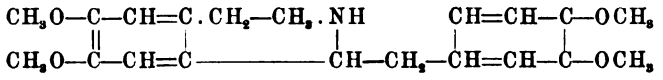
Coniin giebt mit Schwefelkohlenstoff coniylthiocarbaminsaures Coniin, $C_5H_9(C_3H_7)NCS{-}SHC_5H_9(C_3H_7)NH$, federleichte Nadeln, Schmelzp. 71 bis 72°. H. Melzer[1]).

*Conicin*phenylurethan, $C_6H_5.O.CO.NC_8H_{16}$, Siedep. 325°; $[\alpha]_j = +3{,}66°$. Aus Conicin und Phenylcarbonat. Analoge aus Guajacol-, Naphtolcarbonaten. P. Cazeneuve u. Moreau[2]).

Dimethyltetrahydrochinolin, $C_{11}H_{15}N$, $[\alpha]_D = -15{,}6°$. Chlorhydrat, Schmelzp. 203 bis 204°. A. Piccinini[3]).

Dimethyltetrahydrochinolin giebt ein bei 86° schmelzendes Tartrat, dessen Base linksdrehend ist. Derselbe[4]).

Tetrahydropapaverin, aus dem inactiven, kein asymmetrisches



Kohlenstoffatom enthaltenen *Papaverin* gewonnen, kann durch die Salze der d-Bromcamphersulfosäure gespalten werden. Es krystallisirt zuerst das Salz der l-Base, $C_{20}H_{25}NO_4.C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$, in Nadeln aus, Schmelzp. 295 bis 298° (Zers.), $[\alpha]_D = -30°$ (0,3 proc. Alkohol). Das d-Salz, ein unkrystallinisches Harz, trocknet zu sprödem, amorphem Pulver ein. Die l-Base selbst bildet sechsseitige Tafeln, Schmelzp. 223°; Krystallographisches; $[\alpha]_D = -149{,}5°$ (25 ccm Chloroform mit 0,7987 g). — Die d-Base gleicht der vorigen. Aus der Lösung des Gemisches krystallisirt die *inactive* Base mit dem Schmelzp. 200 bis 201°. W. J. Pope und A. J. Peachey[5]).

Tetrahydropapaverintartrat $(C_{20}H_{25}NO_4)_2.C_4H_4O_6 + 17H_2O$, Prismen, bei 105° gehen 16 Mol. Wasser weg, die letzte bei 155°. G. Goldschmiedt[6]).

---

[1]) Arch. Pharm. 236, 701. — [2]) Compt. rend. 126, 481. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, II, 51. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. 7, I, 358. — [5]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, S. 122—123; Chem. Soc. J. 73, 893—903. — [6]) Monatsh. Chem. 19, 321.

Digitized by Google

Bitartrat, kleine monosymmetrische Prismen, $[\alpha]_D = +7{,}44^0$, $[M]_D = +63{,}5^0$. Ammoniak giebt eine Base vom Schmelzp. 200 bis 201°, die sich in Chloroformlösung wie die racemische verhält. W. J. Pope und St. J. Peachey [1]).

Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus Jaborandiblättern. Vollständig verschieden von dem sogen. Pilocarpidin, welches Hardy und Calmels, Petit und Polonowsky aus Pilocarpin gewonnen haben. Dieses Umwandlungsproduct soll keine neue Verbindung, sondern nur ein durch chemische Einflüsse mehr oder minder verändertes Pilocarpin sein.

Beobachtungen über die Aenderung des Drehwerthes von Pilocarpidinchlorhydrat beim Erhitzen. E. Merck [2]).

Pilocarpidin aus Pilocarpin ist nicht identisch mit dem aus Jaborandiblättern gewonnenen. Methylbestimmungen ergaben die Gruppe $N{-}CH_3$ im umgewandelten Pilocarpin, nicht im natürlichen Pilocarpidin. Auch die Goldsalze sind verschieden:

natürliches: $C_{10}H_{14}O_2N_2 . HCl . AuCl_3$ . . . . Schmelz. 120—124°
künstliches: $C_{11}H_{16}O_2N_2 . HCl . AuCl_3$ . . . . „ 151—156°.

J. Herzig und H. Meyer [3]).

Tropinjodür, $C_8H_{14}JN$. HJ-Salz [aus Tropin, HJ und amorphem Phosphor (Ladenburg [4])], Schmelzp. 205 bis 206° (Ladenburg 115°); HCl-Salz, Schmelzp. 182°; Au-Salz, Schmelzp. 167 bis 168°; Pt-Salz, Schmelzp. 200°; Hg-Salz, $C_8H_{14}JNHCl + HgCl_2$, Schmelzp. 140 bis 141°.

Tropinbromür, $C_8H_{14}BrN$, BrH-Salz, Schmelzp. 216 bis 217°; HCl-Salz, Schmelzp. 204 bis 205°; Au-Salz, Schmelzp. 170°; Pt-Salz, Schmelzp. 218 bis 220°; $HgCl_2$-Salz, Schmelzp. 165°.

Tropinchlorür, $C_8H_{14}ClN$, nicht rein erhalten. $AuCl_3$-Salz, Schmelzp. 204 bis 206°; Pt-Salz, Schmelzp. 226 bis 227°. A. F. P. van Son [5]).

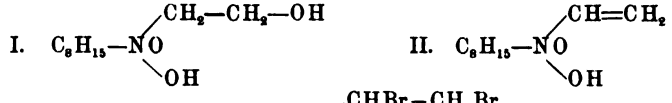
Tropin. Einwirkung von Monochloressigsäure; von Aethylenchlorhydrin, Aethylenbromid. Derselbe [6]).

Tropinäthylenbromid liefert mit Silbernitrat *Tropincholin* (I.); mit Silberoxyd *Tropinneurin* (II.); $AuCl_3$-Salz, Schmelzp. 223°; Pt-Salz, Schmelzp. 214°. *Bromwasserstofftropinneurin* liefert mit Brom das Dibromid (III.):

---

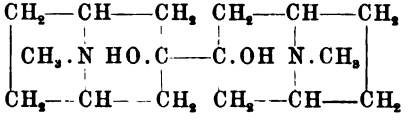
[1]) Chem. Soc. J. **73**, 902—905. — [2]) Bericht über 1897, S. 5—16. — [3]) Monatsh. Chem. **19**, 56—59. — [4]) Ann. Chem. **217**, 75. — [5]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**, 242—257. — [6]) Daselbst, S. 270—282.

Digitized by Google

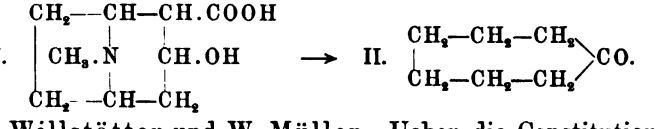


A. F. P. van Son [1]).

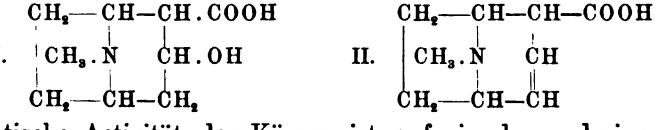
Tropin giebt bekanntlich Tropinon, welches sich zu *ψ-Tropin* reduciren läfst. R. Willstätter [2]) constatirte neuerdings, dafs hierbei in geringer Menge (0,6 Proc.) auch das Tropin*pinakon* auftritt:



Den Abbau des *Ecgonins* zum *Suberon* (II.) über Anhydroecgonin, Hydroecgonidin, Hydrotropiliden und Cycloheptancarbonsäure hat R. Willstätter [3]) durchgeführt. Damit ist eine weitere Stütze für die Annahme des Kohlenstoff*sieben*ringes und zugleich für die CH_3–N-Brücke im *Ecgonin* (I.) gewonnen:



R. Willstätter und W. Müller. Ueber die Constitution des *Ecgonins* (XII.) [4]). Begründung der Constitutionsformeln für das *Ecgonin* (I) und für das *Anhydroecgonin* (II):



Die optische Activität der Körper ist auf vier bezw. drei asymmetrische Kohlenstoffatome zurückzuführen.

A. Pinner. Geschichte und Resumé der Forschungen über „*Atropin*alkaloide“ [5]).

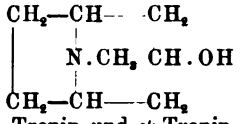
Atropinperjodide und Jodmercurate. H. M. Gordin und A. B. Prescott [6]).

R. Willstätter. Ueber die Constitution der Spaltungsproducte von *Atropin* und *Cocaïn* [7]). — Der Abbau der *Tropin-*

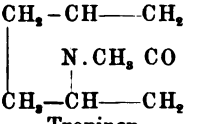
[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **10**, 295. — [2]) Ber. **31**, 1672. — [3]) Daselbst, Ber. **31**, 2500. — [4]) Daselbst, S. 2655—2669. — [5]) Apoth.-Zeitg. **13**, 93. — [6]) Amer. Chem. J. **20**, 329. — [7]) Ber. **31**, 1534—1553.

Digitized by Google

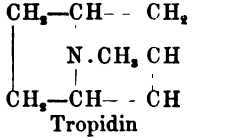
säure zur normalen *Pimelinsäure* beweist, dafs das Tropinon den siebengliederigen *Suberon*complex enthalten mufs. Es ergeben sich für die Tropingruppe die folgenden Structuren:



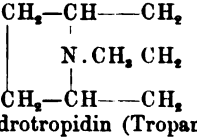
Tropin und ψ-Tropin



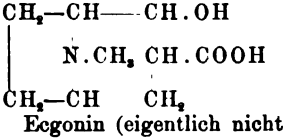
Tropinon



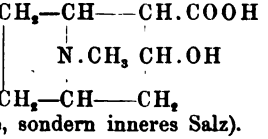
Tropidin



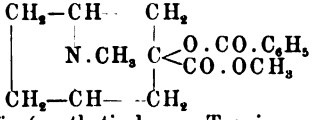
Hydrotropidin (Tropan)



oder



Ecgonin (eigentlich nicht Carbonsäure, sondern inneres Salz).



α-Cocaïn (synthetisch aus Tropinon erzeugt).

Cocaïnchlorhydrat. Drehwerthe verschiedener Handelsproducte: — 70,83 bezw. — 71,66°. Ein mehrstündiges Erhitzen einer wässerigen Lösung (2 Proc.) auf 100° ändert das Drehungsvermögen nicht. H. Hérissey [1]).

Hyoscyamin in indischem Hyoscyamus muticus. W. R. Dunstan und H. Brown [2]).

O. Hesse. Ueber Datura alba (Nees) und das Hyoscin [3]). — Enthält u. A. Daten über die Drehwerthe von *Hyoscinhydrobromid*:

$C_{17}H_{21}O_4N.HBr + 3H_2O$ . . $[\alpha]_D = -22{,}5°$

$C_{17}H_{21}O_4N.HBr$ . . . . . $[\alpha]_D = -25.66°$ bezw. $-25{,}86°$.

Hyoscin, $C_{17}H_{21}O_4N$, Analyse des Goldchloriddoppelsalzes, Drehwerthe. *Atroscin*: $[\alpha]_D = -15{,}3°$ ($t = 15°$; $p = 7{,}5$ Wasser). In den Blüthen von Datura alba sind erhebliche Mengen von Hyoscin enthalten, dasselbe ist wie das aus Bilsenkraut amorph und in kaltem Wasser sehr leicht löslich; Kaliummonocarbonat zerlegt dasselbe bei der Abscheidung aus den Salzen nicht.

[1]) J. Pharm. Chim. 7, 59—61. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. 200, S. 240. — [3]) Ann. Chem. 303, 149—165.

Digitized by Google

Hyoscin oder *Scopolamin*. O. Hesse [1]).

E. Schmidt, W. Luboldt [2]). *Scopolamin* und *Scopolin*. — Scopolamin, $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O$, rhomboëdrische Krystalle, Schmelzp. 56°; $[\alpha]_D = -4°30'$ (Wasser); $-1°37'$ (Alkohol); Bromhydrat, $[\alpha]_D = -14°58'$, käufliches: $[\alpha]_D = -10{,}33°$. Aus diesem i-Scopolamin, Schmelzp. 56°. Verschiedene Gewinnungsarten für i-Scopolamin.

J. Gadamer. Identität des *Atroscins* und *i-Scopolamins* [3]). — Ersteres, $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$, rosettenartige Drusen, aus kleinen Nadeln bestehend, Schmelzp. 37 bis 38°, inactiv; letzteres, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, derbe, durchsichtige Krystallmasse, Schmelzp. 56 bis 56,5°. Ersteres geht in letzteres über, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und ein Kryställchen i-Scopolamin einimpft.

V. v. Löwenhaupt. Zur Kenntnifs der dem *Cinchonin* isomeren Basen [4]). — Hydrobromcinchonin giebt beim Spalten mit alkoholischer Kalilösung *Tautocinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2$, zugespitzte Nadeln, Schmelzp. 251,5°, $[\alpha]_D = +209{,}42°$ (Gemisch von Alkohol und Chloroform 1:2; $c = 3$; $t = 20°$. — Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O$), Schmelzp. 198,5°, feine Nadeln oder Prismen. — Jodhydrat, $C_{20}H_{22}N_2O.2HJ$, gelbe Prismen, Schmelzp. 238°. Aus der Mutterlauge dieser Base wurden isolirt: *α-Isocinchonin*, *Apoisocichonin*, *δ-Cinchonin* und ein neues Isomeres: *„ε-Cinchonin“*, lange Nadeln, Schmelzp. 151,5 bis 152°. Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$, dicke Prismen. Die letztere Base entsteht auch aus Cinchoninhydrobromid mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung. Das δ-Cinchoninchlorhydrat hat nicht $1\frac{1}{2}$, sondern 1 Mol. H_2O.

Bromwasserstoffsaures Cinchonin, $C_{19}H_{22}NO, 2HBr$. Krystallographisches. H. Traube [5]).

Hydrocinchonin, $C_{19}H_{24}ON_2$. Literatur, Darstellung, Schmelzp. 268 bis 269°; $[\alpha]_D = +204{,}4°$ (Alkohol); $p.0{,}6$; $t = 15°$, 220 mm), Löslichkeit. Pt-Salze. — Neutrales Sulfat $[\alpha]_D = +164{,}4°$. Verschiedene Krystallwasserverbindungen. — Acetylderivat $[\alpha]_D = +105{,}7°$ (Alkohol; $p = 3$; $t = 15°$). Pt-Salze desselben.

Hydrocinchoninsulfosäure, $C_{19}H_{23}ON_2.SO_3H + H_2O$, Schmelzpunkt wasserfrei 224° (Zers.). Chlorhydrat derselben; Sulfat $+ 8H_2O$, $[\alpha]_D = +141{,}0°$ (Wasser, $p = 3$; $t = 15°$) resp. $+166°$ auf wasserfreies Salz bezogen. O. Hesse [6]).

---

[1]) Südd. Apoth.-Zeitg. 38, 191. — [2]) Arch. Pharm. 236, 9—74. — [3]) Daselbst, S. 382—392. — [4]) Monatsh. Chem. 19, 462—482. — [5]) Zeitschr. Kryst. 29, 602. — [6]) Ann. Chem. 300, 42—59; vgl. Zd. H. Skraup, daselbst, S. 357.

Digitized by Google

Cinchoninderivate. E. Grimaux[1]).

Ueber einige Derivate der *Chinaalkaloide.* W. Königs und M. Höppner[2]). Methylirung des *Desoxycinchonidins* und *Desoxycinchonins.* — Jodwasserstoffadditionsproducte des Cinchoninchlorids und des Cinchonins. — Sulfoderivate des *Cinchens.*

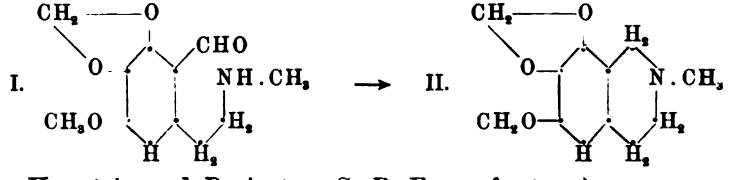
Die Basicität des *Chinins.* D. Howard u. D. L. Howard[3]).

Chinindichlorhydrate. Modificirung der Darstellung. D. Vitali[4]).

Chinin. Glycerophosphate. M. C. Folières[5]).

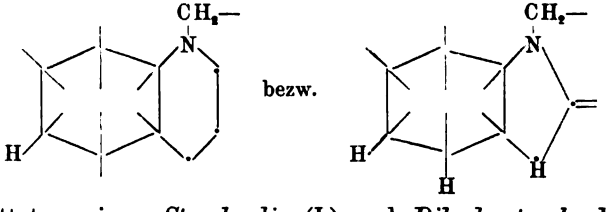
Benzoylchinin. Krystallform desselben und seiner Salze. G. Wyrouboff[6]).

Die Reduction des *Cotarnins* (I.) zu *Hydrocotarnin* (II.) erreichten E. Bandow und R. Wolffenstein[7]) am besten durch *Elektrolyse* in verdünnter Schwefelsäure:



Verartrin und Derivate. G. B. Francforter[8]).

J. Tafel. Ueber das *Strychnin* (III.)[9]). — Die experimentelle Aufklärung der Constitutionsverhältnisse ist so weit vorgeschritten, dafs die dem *Strychnin* zu Grunde liegende sauerstofffreie Base — *Strychnolin* — sich als mit dem Gerippe:

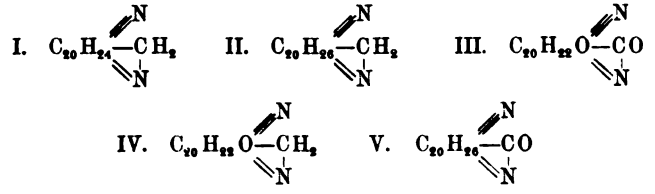


ausgestattet erwies. *Strychnolin* (I.) und *Dihydrostrychnolin* (II.) zeigen die krampferregende Wirkung des *Strychnins* (III.) nicht, während *Strychnidin* (IV.) sich als heftiges, im Grade der Wirksamkeit zwischen Strychnin und *Desoxystrychnin* (V.) stehendes *Krampfgift* erwiesen hat:

---

[1]) Compt. rend. **126**, 575. — [2]) Ber. **31**, 2355—2364. — [3]) Pharm. J. **61**, 154. — [4]) Boll. chim. farm. **37**, 641. — [5]) Bull. de Pharm. Bordeaux 1898, I, S. 22. — [6]) Ann. chim. phys. **7**, 125; Zeitschr. Kryst. **29**, 684. — [7]) Ber. **31**, 1577. — [8]) Amer. Chem. J. **20**, 359. — [9]) Ann. Chem. **301**, 285.

Digitized by Google



*Stickstoffwasserstoff*saure Salze: von Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2 + H_2O$; Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 . N_3H + 3H_2O$; Chinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2 . N_3H$; Codeïn, $C_{18}H_{21}O_3N . N_3H + 2H_2O$; Morphinsalz konnte nicht erhalten werden, auch Nicotin, Coniin, Pyridin, Piperidin, Chinolin und Tetrahydrochinolin liefern keine gut krystallisirbaren Salze. H. Pommerehne[1]).

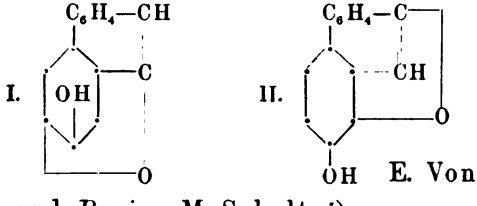
Bromderivate des *Morphins*. α-Tetrabrommorphinbromhydrat, $C_{17}H_{15}Br_4NO_3 . HBr$, farblos, Schmelzp. 218°. β) aus der Mutterlauge: gelb, unschmelzbar.

Tetrabrommorphin, unschmelzbar, schwach blau gefärbte Krystalle; Sulfat, Oxalat.

Tribrommorphinbromhydrat, $C_{17}H_{16}Br_3NO_3 . HBr$, farblose Krystalle, Schmelzp. 178°. H. Causse[2]).

Morphinchinolinäther, $C_{17}H_{17}(C_9H_6NO)(HO)NO$. Aus Morphin und 2-Chlorchinolin. Prismen, Schmelzp. 158°. Chloroplatinat, Sulfat, $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$, Schmelzp. 257° (Zers.), $[\alpha]_D = -66{,}46°$ (3,0845 g Salz, 0,7 g Salzsäure zu 100 ccm gelöst). Chromat. — Tartrat, Schmelzp. 98° (Zers.). Pikrat, Schmelzp. 250 bis 252° (Zers.). P. Cohn[3]).

Stickstofffreie Spaltungsproducte des *Morphins*. — Reaction des *Morphenols* (I. oder II.), *Morphols*. Morphenolmethyläther, Acetylmorpholchinon. Phenanthren aus Morphenol mit Zinkstaub.



E. Vongerichten[4]).

Beeberin und *Buxin*. M. Scholtz[5]).

Corydalisalkaloide. Das durch Reduction des *Dehydrocorydalins* entstehende Alkaloid ist inactiv. Es wird im Gegensatz zum rechts-

[1]) Arch. Pharm. **236**, 479. — [2]) Compt. rend. **126**, 1799—1802. — [3]) Monatsh. Chem. **19**, 106—113. — [4]) Ber. **31**, 51—56, 2925, 3198—3202. — [5]) Arch. Pharm. **236**, 984.

Digitized by Google

drehenden natürlichen Corydalin als *i-Corydalin* bezeichnet. Die Salze krystallisiren. Ferner Unterschied im Au-Doppelsalz. Spaltung in d- und l- gelang nicht. E. Schmidt, W. H. Martindale [1]).

Heroin, $C_{17}H_{17}NO(OCOCH_3)_2$, Diacetylmorphin, Schmelzp. 173°. Reaction. G. Wesenberg [2]).

Kakteenalkaloide: Pellotin, Mezcalin, Anhalonidin, Anhalonin, Lophophorin. A. Heffter [3]).

Alkaloide der *Kolanufs*. L. Bernegan [4]).

Laurotetanin, das Alkaloid der Tetranthera citrata Nees, $C_{19}H_{23}NO_5$. Rosetten, Schmelzp. 134°. Derivate. Reactionen. J. D. Filippo [5]).

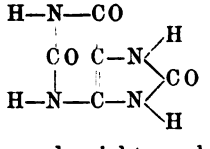
Alkaloide von Macleya cordata R. Br.: *Macleyin*, *Protopin*, *β-Chelixonin*. K. Hopfgartner [6]).

Mandragorin besteht im Wesentlichen aus *Hyoscyamin*. H. Thoms und M. Wentzel [7]).

III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.

Allgemeines.

Zur Zeit existiren *fünf* Monomethylharnsäuren, die sämmtlich das Methyl am *Stickstoff* gebunden enthalten. Da in der Harnsäure nur *vier* substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sind:



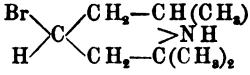
so reicht die Structurformel nicht mehr aus und es erscheint daher E. Fischer und F. Ach [8]) nothwendig, diese Formel, die alle sonstigen Verwandlungen am besten erklärt, durch *räumliche* Betrachtungen zu erweitern. Man könnte dabei mit Rücksicht auf die doppelte Bindung in der Kohlenstoffkette an Fumar-Maleïn-Isomerie denken oder aber die Verschiedenheit beim *Stickstoff* suchen.

---

[1]) Arch. Pharm. **236**, 212—240. — [2]) Pharm. Zeitg. **43**, 858. — [3]) Ber. **31**, 1193—1199; Arch. exp. Pathol. et Pharmacolog. **40**, 385. — [4]) Ber. d. d. pharm. Ges. **8**, 403. — [5]) Arch. Pharm. **236**, 601—622. — [6]) Monatsh. Chem. **19**, 179—210. — [7]) Ber. **31**, 2031—2067. — [8]) Daselbst, S. 1982.

Digitized by Google

Die Hoffnung, zu sterisch verschiedenen Jod- bezw. *Brompiperidinen*:

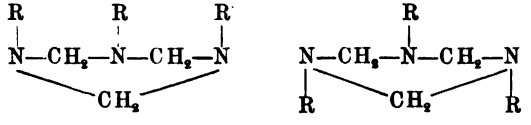


zu gelangen, hat sich nach H. Pauly und C. Harries[1]) nicht realisiren lassen.

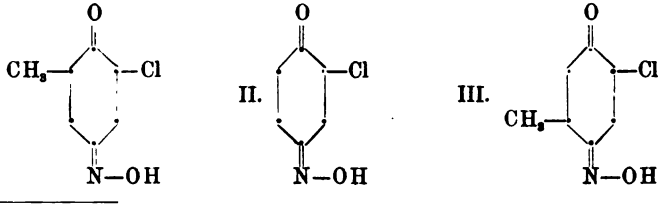
W. van Rijn. Untersuchungen über das Auftreten von Stereoisomeren bei einigen *Piperazinen* und *Aethylendiaminderivaten*[2]). — Sämmtliche Versuche ergaben für die Typen (R, bezw. A, B, *Fett*reste bezw. *Benzyl*):

negative Resultate, was im Einklang mit den von C. A. Bischoff[3]) und seinen Schülern bei analogen Producten gemachten Beobachtungen steht.

C. A. Bischoff[4]) discutirt, gelegentlich der Molekulargewichtsbestimmungen, die Cis-trans-Isomeriemöglichkeit bei den Ringgebilden:



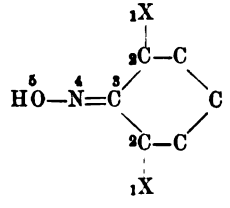
F. Kehrmann. Zur Stereochemie der Chinonoxime[5]). — Aus Beobachtungen in verschiedenen Fällen wird geschlossen, dafs *Raumisomerie* gerade dann zur Erscheinung gelangt, wenn der Unterschied in der Stabilität der isomeren Formen relativ klein ist, dafs dagegen bei *grofsem* Stabilitätsunterschied, welcher durch einen hohen Grad von Asymmetrie der Molekel bedingt sein kann, nur die stabileren Formen zur Beobachtung gelangen. In der folgenden Gruppe nimmt der Stabilitätsunterschied beider Formen von links nach rechts ab:



[1]) Ber. 31, 667. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 5—16; 43—52. — [3]) Ber. 23, 1912; 25, 3253; 3263 ff. — [4]) Daselbst 31, 3253. — [5]) Ann. Chem. 303, 1—32; vergl. J. L. Bridge u. W. C. Morgan, Aether des Toluchinonoxims, Amer. Chem. J. 20, 761—776.

Digitized by Google

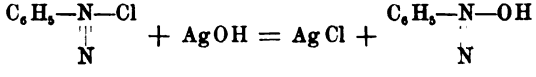
I. ist daher auch nur in einer Form beobachtet. Weiterhin haben sich die Gesetzmäfsigkeiten, die früher [1]) beobachtet worden waren, bestätigt, indem die *Oximirung* nur bei *jenem Chinonsauerstoff* gelang, der auf beiden oder wenigstens auf einer Seite *Wasserstoff* zu Nachbarn hat:



Die *Erschwerung* der Oximirung tritt stärker auf, wenn X = Cl, Br oder J ist, als bei X = Methyl bezw. Aethyl. — Wie obige Bezifferung zeigt, haben wir es hier mit den kritischen Positionen 1 : 5 zu thun.

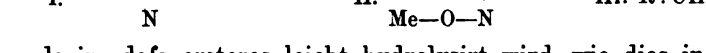
W. B. Davidson u. A. Hantzsch. Physikochemische Untersuchungen über *Diazoniumsalze*, *Diazoniumhydrat* und normale *Diazotate* [2]). — Es wurde u. A. der Beweis erbracht, dafs *Diazonium* ein *normales Ammonium* ist. Ferner wurden Beobachtungen über abnorme Hydrolyse der *Syndiazotate* mitgetheilt und die Uebergänge vom *Diazoniumhydrat* in *Syndiazotat* aufgeklärt.

A. Hantzsch [3]) hat ferner nach folgender Gleichung:



das *Diazoniumhydrat* in wässeriger Lösung erhalten. Dasselbe reagirt alkalisch und läfst sich mit Methylorange als Indicator titriren. Auch aus Diazoniumsulfat und Baryt kann die Basenlösung gewonnen werden mit einem Procentgehalt von etwa 96. Die Lösungen sind unbeständig. Phenole kuppeln, wobei sich ein hemmender Einfluſs der *Orthoalkyl*gruppe beobachten läfst.

Nach A. Hantzsch [4]) besteht der Unterschied zwischen normalem *Diazotat* (I.) und *Isodiazotat* (II.):

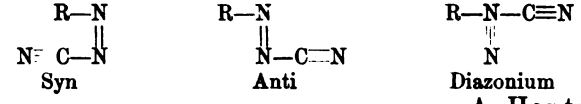


darin, dafs ersteres leicht hydrolysirt wird, wie dies in ähnlicher Weise für die stereoisomeren *Oximsalze* (III.) festgestellt wurde.

[1]) Ber. 21, 3315. — [2]) Ber. 31, 1612—1648. — [3]) Daselbst, S. 340. — [4]) Daselbst, S. 348.

Digitized by Google

Die Diazoniumchloride und -bromide, weniger leicht die *Nitrate* und anscheinend *nicht* die *Sulfate* geben mit Phenol und Eisessig *Additions*producte. *Syndiazocyanide* verhalten sich anders, sie geben keine Additionsproducte, sondern werden höchstens zu Anticyaniden isomerisirt, wieder ein Zeichen dafür, dafs die normalen Diazocyanide wirklich Synformen sind und nicht Diazoniumcyanide:



A. Hantzsch [1]).

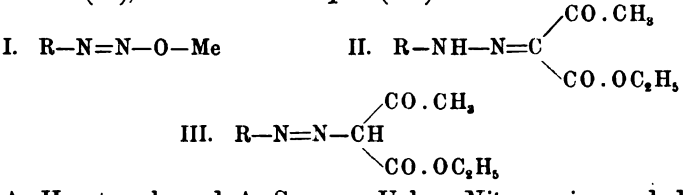
Syndiazocyanide entstehen rasch und glatt aus *Diazooxyden* und *Blausäure* [2]):

$$Cl.C_6H_4.N_2.O.N_2.C_6H_4.Cl + 2HCN = H_2O + 2Cl.C_6H_4{-}N{=}NC{-}N$$

Mit *Benzolsulfinsäure* geben die meisten *Syndiazocyanide* zuerst farblose Additionsproducte, aus denen die stereoisomeren *Anticyanide* sich bilden, das sonst nicht isomerisirbare *Pseudocumol-Syndiazonid* aber liefert unter Drehung in die Antiform das *Diazosulfon*:

$$(CH_3)_3C_6H_2.N:N.CN + HSO_2.C_6H_5 = HCN + (CH_3)_3C_6H_2.N:N.SO_2.C_6H_5.$$

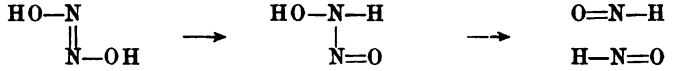
Im Gegensatz zu Schraube und Schmidt [3]) fand C. Bülow [4]), dafs *Isodiazoverbindungen* mit *Acetessigester* in alkalischer Lösung kuppeln, und dafs hierbei dieselben Producte entstehen, wie mit *Diazonium*salzen in essigsaurer Lösung. Hieraus ist zu schliefsen, dafs die Metallverbindungen der Isodiazokörper der Formel I. entsprechen, und dafs die Acetessigestercombinationsproducte nicht *Hydrazone* (II.), sondern *Azokörper* (III.) sind:



A. Hantzsch und A. Sauer. Ueber *Nitrosamine* und deren Spaltung in untersalpetrige Säure [5]). — Aus der Formel der untersalpetrigen Säure als *Antidiazohydrat* werden die tautomeren Nebenformen durch Wandern von Wasserstoffatomen abgeleitet:

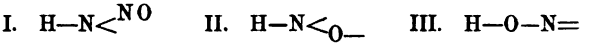
[1]) Ber. 31, 2053—2058. — [2]) A. Hantzsch, Ber. 31, 637. — [3]) Ber. 27, 518. — [4]) Daselbst 31, 3122. — [5]) Ann. Chem. 299, 67—99.

Digitized by Google

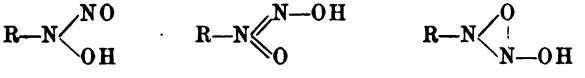


(Nitrosohydroxylamin) („Salpetrigsäurealdehyd").

Die Ueberführung eines Nitrosohydroxylamins in glatter Reaction in untersalpetrige Säure beweist, dafs die bei der Spaltung sich ergebenden Atomgruppirungen:

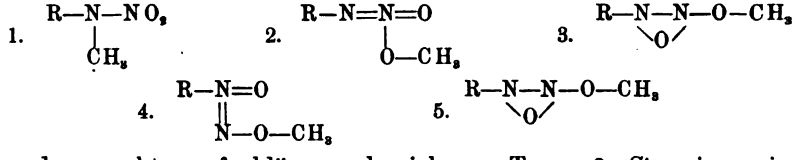


nicht beständig sind, sondern in die im freien Zustande einzig beständige Form III. übergehen. Dabei ist es gleichgültig, welchem der drei Schemate:

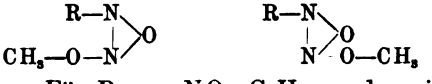


die sog. *Isonitrosamine* entsprechen.

A. Hantzsch[1]) discutirt gelegentlich der Isomeriefrage der *Nitramin-* und *Isonitraminäther* die Typen:

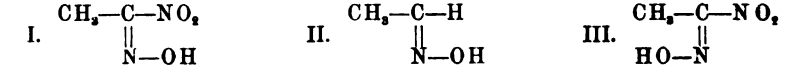


und versuchte aufzuklären, ob sich am Typus 3. *Stereoisomerie*:



nachweisen liefse. Für $R = p\text{-}NO_2 . C_6H_4$ wurden vier Methyläther dargestellt, die Eigenschaften derjenigen aber, die dem Typus 3. nach ihrer Bildung entsprechen könnten, deuten nach des Autors Ansicht auf eine durch „räumliche Configuration eigenthümlich und stark beeinflufste" *Structur*isomerie, bei der jedenfalls die Formel 1. auszuschliefsen ist.

Mit der Frage nach der Constitution der isomeren Salzderivate der *Aethylnitrol*säure beschäftigten sich theoretisch und experimentell O. Graul und A. Hantzsch[2]). Die Säure (I.) selbst, als *Nitroacetaldoxim* (II.) aufgefafst, dürfte wie dieses der Syn-Configuration:

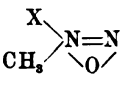
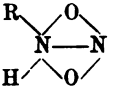


[1]) Ber. 31, 177—187. — [2]) Daselbst, S. 2854.

Digitized by Google

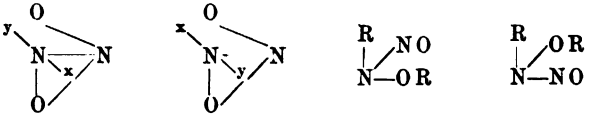
entsprechen. Ob eine Antiform (Isoäthylnitrolsäure Kissel's [?][1]) existirt, bleibt zweifelhaft. Die beobachtete Isomerie der Salze scheint keinesfalls eine stereochemische zu sein. Es existiren: 1. rothe (oxythionitrolsaure) Salze: $C_2H_3N_2O_3Me$, sehr explosiv und unbeständig; 2. farblose (leukonitrolsaure) Salze: ebenfalls $C_2H_3N_2O_3Me$, aus ersteren beim Erwärmen, Stehen im Sonnenlicht, in Lösungen entstehend. Aus ihnen kann nicht, wie aus den rothen, die ursprüngliche Nitrolsäure regenerirt werden. Ferner scheint eine dritte, farblose, *Salzreihe* zu existiren, die sich aber schon selbst unter 0° wieder in die *rothen* Salze verwandelt. Die gelben Salze sind *nicht isomer*, sondern entsprechen der Formel $C_2H_3N_2O_3Me + C_2H_4N_2O_3$, sind also *saure* Salze.

J. W. Brühl[2]) hat seine Studien über die *Spectrochemie* auf die Verbindungen des *Stickstoffs* im gelösten Zustande ausgedehnt und die Isomerie der *Diazotate* (I.) und *Isodiazotate* (II.) erörtert:

I.  II. X—N=N—O—CH_3 III. 

Die *Diazobenzolsäuren* werden dem Typus III. untergeordnet. Die Isomerie des *α-Dibenzylnitrosohydroxylamins* und des *β-Dibenzylisonitramins* könnte durch folgende *Planisomerie* ausgedrückt werden:

Ferner wird die Stereoisomerie der Typen:

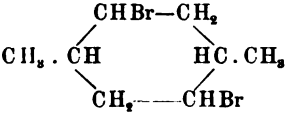


besprochen.

Specielle Fälle.

1. Bestandtheile: C, H, Br.

$C_8H_{14}Br_2$, *Dibromide aus Dimethylchinit*; a) flüssig, b) Schmelzp. 93 bis 94°. Letzteres sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur zu rhombischen Prismen. N. Zelinsky und S. Naumow[3]).



[1]) Ber. 15, 453; 17, 583. — [2]) Ber. 31, 1465—1477; Zeitschr. physik. Chem. 25, 577; 26, 75. — [3]) Ber. 31, 3207.

Digitized by Google

$C_6H_6Br_6$, *Benzolhexabromid.* Vergebliche Versuche, die zweite der von Orndorff und Howells[1]) beschriebenen Modificationen zu erhalten. F. E. Matthews[2]).

2. Bestandtheile: C, H, O.

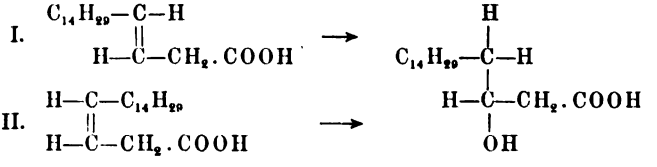
$C_{13}H_{10}O$, *Benzophenon.* Krystallisation im unterkühlten Zustande. K. Schaum[3]).

$C_4H_6O_2$, *Crotonsäuren.* F. Fichter und A. Krafft[4]) wollen aus dem Umstande, dafs *Iso*crotonsäure bei der Destillation der *β-Oxyglutarsäure* im Vacum entsteht: $HOCO.CH_2.CH(OH).CH_2.COOH = CH_2{=}CH.CH_2.COOH + H_2O + CO_2$ schliefsen, dafs derselben die Formel der *Vinylessigsäure* zukommt, sie mithin *bindungs*isomer mit der *Croton*säure sei.

$C_{18}H_{34}O_2$, *Oleïnsäure.* Begründung der Stereoisomerie mit Elaïdinsäure durch die Bildung von Pelargonsäure und Azelaïnsäure. F. G. Edmed[5]). Vergl. $C_{18}H_{36}O_4$.

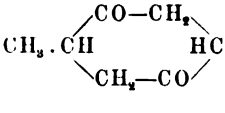
Oelsäure. Verwandlung in ein bei 48° schmelzendes Gemisch von 32,1 Proc. Oelsäure, 8,3 Proc. Stereolacton, 20,6 Proc. Oxystearinsäure und 39,0 Proc. unbekannter Bestandtheile beim Aufbewahren. M. v. Sénkowski[6]).

Bei der Addition von Wasser mittelst concentrirter Schwefelsäure geben *Oelsäure* (I.) und *Elaïdinsäure* (II.) dieselbe *Oxystearinsäure*, Schmelzp. 82 bis 85°, was vollständig im Einklang mit der stereochemischen Auffassung steht:



Bei der Destillation unter 150 mm Druck geht die Oxysäure theilweise in Oelsäure über. A. Tscherbakoff und A. Saytzeff[7]).

$C_8H_{12}O_2$. Bei der Darstellung von *Dimethyldiketohexamethylen*



aus Dimethylsuccinylobernsteinsäureester wurde aufser dem von Baeyer erhaltenen *Diketon*, Schmelzp. 93°, von N. Zelinsky und S. Naumow[8]) noch ein Stereoisomeres

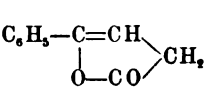
[1]) Amer. Chem. J. 18, 312. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 243. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 722. — [4]) Arch. ph. nat. 6, 402. — [5]) Chem. Soc. J. 73, 627. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 434. — [7]) J. pr. Chem. 57, 27. — [8]) Ber. 31, 3206.

Digitized by Google

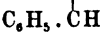
erhalten, Schmelzp. 115 bis 117°, das leichter löslich als ersteres war und bei der Reduction Dimethylchinit lieferte.

$C_9H_8O_2$, *Zimmtsäure.* Elektrische Leitfähigkeit in verdünnter Lösung bei Temperaturen bis 100°. R. Schaller[1]).

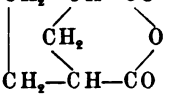
Allozimmtsäure. Ueberführung in Truxin (Indon) weit leichter als bei Zimmtsäure. Kennzeichen für die Alloformen. Ueber Haltbarkeit der Allozimmtsäure und ihrer Derivate. Vergebliche Versuche, sie in Isozimmtsäure überzuführen. C. Liebermann[2]).



$C_{10}H_8O_2$, *Lactone der β-Benzoylpropionsäure.* Ob die von M. Kugel[3]) beobachteten Modificationen: a) Schmelzp. 92 bis 93°; b) Zers. von 210°, Schmelzp. 227°, polymer oder stereoisomer sind, blieb unaufgeklärt.



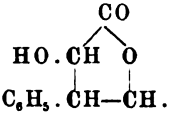
$C_{14}H_{14}O_2$, *Hydrobenzoïne.* Die stereoisomeren Formen bilden sich bei der elektrolytischen Reduction von Benzaldehyd. H. Kauffmann[4]).



$C_7H_8O_3$, *Cyklopentan-1-3-dicarbonsäureanhydrid. Cis*-Form: Schmelzp. 160 bis 161,5°. Aus der Rohsäure mit Essigsäureanhydrid. Dieselbe Form entsteht aus der Trans-Säure mit Essigsäureanhydrid. K. Th. Pospischill[5]).

$C_{11}H_{12}O_3$, *β-Aethoxyzimmtsäure.* Aus dem Aethylester (s. $C_{13}H_{16}O_3$), dünne, durchsichtige Krystalle, Schmelzp. 164 bis 165°. Löslichkeit. Ag-, Ca-, Cu-Salz. Ueberführung in Benzoylessigsäure. V. L. Leighton[6]).

$C_{13}H_{16}O_3$, *β-Aethoxyzimmtsäureester.* Aus α-β-Dibromhydrozimmtsäureester. Siedep. 154 bis 155° bei 9 mm. Derselbe[7]).



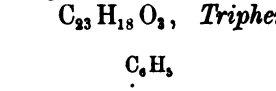
$C_{16}H_{14}O_3$, *α-Oxy-β-γ-diphenylbutyrolactone.* a) Schmelzp. 127°; b) Schmelzp. 170°. Beide entstehen bei der Reduction des entsprechenden *α-Oxo*lactons. Die Trennung erfolgte durch Krystallauslese. Die Spaltung durch Natronlauge und Barythydrat ergab zwei *isomere Dihydroxysäuren*, die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 517. — [2]) Ber. 31, 2095—2098. — [3]) Ann. Chem. 299, 55. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 461. — [5]) Ber. 31, 1952—1955. — [6]) Amer. Chem. J. 20, 133. — [7]) Daselbst.

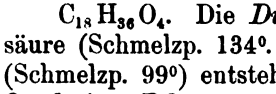
Digitized by Google

durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Na-Salze getrennt wurden. — Die Isomerie wird als eine geometrische angesehen. Den *drei* asymmetrischen Kohlenstoffatomen entsprechen *vier* Isomere. In der vorliegenden sind Hydroxyl und Wasserstoff auf einer Seite der Ringebene anzunehmen. E. Erlenmeyer jun. und M. Lux [1]).

$C_{23}H_{18}O_3$, *Triphenylglutarsäureanhydride.* Aus der Säure, Schmelzp. 236 bis 237°, mittelst Acetylchlorid. a) Schmelzp. 198 bis 199°, sechseckige Täfelchen. b) Schmelzp. 170 bis 180°. Umwandlung von a in b durch siedendes Aceton, von b in a beim Schmelzen. Beide geben dieselbe Ausgangssäure. M. Henze [2]).

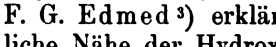


$C_{18}H_{36}O_4$. Die *Dihydroxystearinsäuren*, welche a) aus Oleïnsäure (Schmelzp. 134°. Ca-Salz + $3H_2O$), b) aus Elaïdinsäure (Schmelzp. 99°) entstehen, geben *beide* (letztere leichter) bei der Oxydation: *Pelargonsäure* (I.), *Azelaïnsäure* (II.) und *Oxalsäure* (III.). F. G. Edmed [3]) erklärt sie daher für stereoisomer. Die räumliche Nähe der Hydroxylgruppen (b) *begünstigt* die Oxydation:

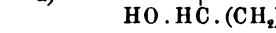


I. $CH_3.(CH_2)_7.COOH$
II. $HO.CO.[CH_2]_7.COOH$
III. $HO.CO.COOH$

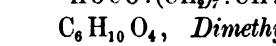
$C_6H_{10}O_4$, *Dimethylbernsteinsäuren.* Elektrolytische Dissociation der sauren Salze der fumaroiden und maleïnoiden Form. Discussion der Configuration. W. A. Smith [4]).



$C_7H_{12}O_4$, *Dimethylglutarsäuren.* Fumaroide und maleïnoide bei der Reduction der Dimethyl-β-oxyglutarsäure. S. Reformatsky [5]). — Elektrolytische Dissociation der sauren Salze der fumaroiden (Schmelzp. 140 bis 141°) und der maleïnoiden (Schmelzp. 126 bis 127°) Form. Configuration. W. A. Smith [6]).



$C_8H_{14}O_4$, *Dimethyladipinsäuren.* Elektrolytische Dissociation der sauren Salze der fumaroiden (Schmelzp. 140 bis 141°) und der maleïnoiden (Schmelzp. 74 bis 76°) Form. Configuration. Derselbe [7]).



[1]) Ber. 31, 2224—2238. — [2]) Daselbst, S. 3063. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 627—634. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 232, 244. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 453—466. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 232, 244. — [7]) Daselbst.

Digitized by Google

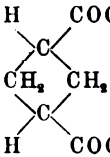
$C_4H_4O_4$, *Fumar- und Maleïnsäure.* Elektrolytische Dissociation der sauren Salze. Theoretisches. Derselbe[1]). Elektrolytische Dissociation der Mg-, Zn-Salze. P. Calame[2]).

Fumarsäure. Das saure Ammoniumsalz bildet sich aus Asparaginsäure. H. Schiff[3]).

Fumar-, Maleïnsäure. Nur letztere bindet bei der dunkeln Entladung Stickstoff. Berthelot[4]).

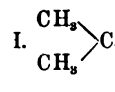
$C_5H_6O_4$, *Mesacon- und Citraconsäure.* Elektrolytische Dissociation der sauren Salze. W. A. Smith[5]).

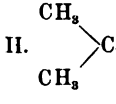
$C_6H_8O_4$, *Tetramethylen-1-3-dicarbonsäuren. Zwei* Ester



entstehen aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Natriumäthylat, die, verseift, die 1) Trans-Säure, Schmelzp. 170 bis 171°, 2) Cis-Säure, Schmelzp. 135 bis 136°, liefern. Das Anhydrid der letzteren schmilzt bei 50 bis 51°. Aus der Trans-Säure erzeugte Essigsäureanhydrid das *Doppel*anhydrid $C_4H_4.[COO.CO.CH_3]_2$. Darstellung der Trans- und Cis-Säure gelang sowohl aus den Estern, die a) aus Malonester und *Formaldehyd*, b) aus trockenem Natriumalkoholat und α-*Chlorpropionester* entstehen. E. Haworth und W. H. Perkin[6]).

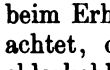
$C_7H_{10}O_4$. Die Annahme Baeyer's[7]), die Cis- und Trans-Form der *Caronsäure* seien Dimethyltrimethylentricarbonsäuren (I.), wurde durch die *Synthesen* der Säuren aus α-α_1-Dibrom-β-β-Dimethylglutarester (II.) als richtig bewiesen. Die Trennung der Säuren erfolgte mittelst der Ammonsalze (in heifsem Alkohol). Die Trans-Form





besitzt Schmelzp. 212° (NH_4-Salz schwer löslich); die Cis-Form, Schmelzp. 174°. Das einzige Anhydrid schmilzt bei 54 bis 56°. W. H. Perkin und J. F. Thorpe[8]).

$C_7H_{10}O_4$, *Cyklopentan-1-3-dicarbonsäuren.* a) *Cis*: Warzenförmige Aggregate oder glänzende, flache Prismen, Schmelzp. 120 bis 121,5°. Aus dem Anhydrid $C_7H_8O_3$ (s. d.). Ein partieller Uebergang beim Erhitzen zu b) *Trans*, Schmelzp. 87 bis 88,5°, wurde beobachtet, der sich umkehren läfst. Trennung von a) durch Tetrachlorkohlenstoff. Partieller Uebergang in c). Elektrisches Leit-

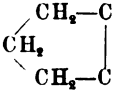


[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 241 ff. — [2]) Daselbst 27, 409. — [3]) Ann. Chem. 303, 186. — [4]) Compt. rend. 126, 681—691. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 241. — [6]) Chem. Soc. J. 73, 330—345. — [7]) Ber. 29, 2796. — [8]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 193, S. 107—108.

Digitized by Google

vermögen. Salze (Ag, Ca). Methylsäure und Diamid, Imid, Dianilid von a). K. Th. Pospischill [1]).

$C_7H_{10}O_4$, *α-β-Pentamethylendicarbonsäure.* Leitvermögen der Trans-Form, Schmelzp. 161°. Speculationen über das Verhältnifs zu Tri- und Tetramethylencarbonsäure. W. A. Smith [2]).



$C_8H_{12}O_4$, *Fumarsäureäthylester.* Addition von Piperidin. S. Ruhemann und K. C. Browning [3]).

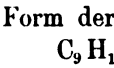
Hexahydrophtalsäure. Die Trans-Form, Schmelzp. 215 bis 220°, entsteht neben anderen Körpern bei der Reduction der o-Diäthylbenzylamincarbonsäure. A. Einhorn [4]).

Hexahydroterephtalsäuren. Leitvermögen der Cis- und Trans-Form der sauren Salze. W. A. Smith [5]).

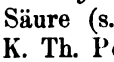
$C_9H_{14}O_4$, *Citraconsäureäthylester.* Addition von Piperidin. S. Ruhemann und K. C. Browning [6]).

Cyklopenten-1-3-dicarbonsäuredimethylester. Cis-Form aus der Säure (s. $C_7H_{10}O_4$). Oel, Siedep. 138 bis 138,5° bei 25 mm. K. Th. Pospischill [7]).

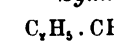
Sym. Aethylallylbernsteinsäure. Elektrolytische Dissociation der sauren Salze der Para-Form, Schmelzp. 164 bis 165°. W. A. Smith [8]).



$C_{12}H_{20}O_4$, *Diisopropylhexendisäuren.* Aus dem Ester, der aus β-Isopropylacetylbuttersäureäthylester und Natriumäthylat entsteht, wurden zwei Säuren gewonnen: a) feine Nadeln, Schmelzp. 156 bis 158°; b) Tafeln, Schmelzp. 117 bis 119°. Welche die Cis- und Trans-Form ist, konnte nicht festgestellt werden. Ph. Barbier und V. Grignard [9]).



$C_{15}H_{10}O_4$, *Benzil-o-carbonsäure.* Beobachtungen über die Umwandlungen der von Gräbe [10]) entdeckten weifsen und gelben Modification. C. A. Soch [11]).

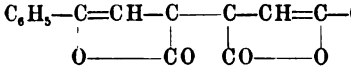


$C_{20}H_{12}O_4$? Oxydationsproduct des Lactons der *β-Benzoylpropionsäure.* Constitution unsicher. M. Kugel [12]) beobachtete

---

[1]) Ber. 31, 1952—1957. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 205. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 723. — [4]) Ann. Chem. 300, 171. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 209, 247. — [6]) Chem. Soc. J. 73, 723. — [7]) Ber. 31, 1956. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 232. — [9]) Compt. rend. 126, 252. — [10]) Ber. 21, 2003; 23, 1344. — [11]) J. physic. Chem. 2, 376—382. — [12]) Ann. Chem. 299, 60.

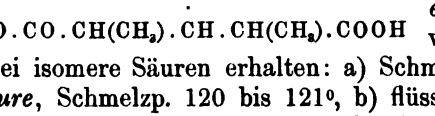
Digitized by Google


[?] zwei Isomere, die er für Stereoisomere hält. Beide sind gefärbt, a) dunkelroth, b) gelbroth. Die Unterschiede beruhen hauptsächlich auf dem Verhalten zu Lösungsmitteln und zu Schwefelsäure, sowie auf der verschieden starken Fluorescenz.

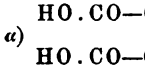
$C_7H_{12}O_5$, *Dimethyloxyglutarsäure.* Aus dem Ester, der aus *Brompropionester*, *Ameisenester* und *Zink* entsteht, werden bei der Verseifung zwei isomere Säuren erhalten: a) Schmelzp. 136 bis 137°. *Acetylsäure*, Schmelzp. 120 bis 121°, b) flüssig; *Acetylsäure*, Schmelzp. 82,5 bis 83,5°. S. Reformatsky [1]).

$HO.CO.CH(CH_3).CH.CH(CH_3).COOH$

$C_5H_8O_5$, *Methyläpfelsäure.* Genaue Vergleiche und Krystallmessungen der verschiedenen Säuren. *α*) Schmelzp. 118 bis 119°, *β*) Schmelzp. 121 bis 122°. A. Piutti [2]).



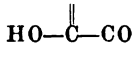
$C_7H_{10}O_5$, *Aethoxycitraconsäure.* Aus dem Ester (s. $C_{11}H_{18}O_5$). Dickflüssiges Oel. Ba-Salz. Einwirkung von Salzsäure, Schwefelsäure. V. L. Leighton [3]).



$C_{11}H_{18}O_5$, *Aethoxycitraconsäureester.* Aus Citradibrombrenzweinsäureester. Siedep. 140° bei 15 mm. Verseifung. Ueberführung in Diäthoxybrenzweinsäureester. Derselbe [4]).

$C_4H_4O_6$, *Dihydroxymaleïn- und -fumarsäure.* Affinitätsconstanten. S. Skinner [5]).

$C_4H_4O_6$, *Dihydroxymaleïnsäure.* Oxydation zu Dioxyweinsäure; Ausbeute 70 Proc. Zersetzung letzterer zu Tartronsäure (97 Proc.). Reduction der Dioxyweinsäure zu Dioxymaleïnsäure oder ihrem Isomeren. H. J. Fenton [6]).



$C_{12}H_{18}O_6$, *Aconitsäureäthylester.* Addition von Piperidin. S. Ruhemann und K. C. Browning [7]).

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 453—466. — [2]) Ber. **31**, 2046—2053. — [3]) Amer. Chem. J. **20**, 133—148. — [4]) Daselbst. — [5]) Chem. Soc. J. **73**, 483—490. — [6]) Daselbst, S. 71. — [7]) Daselbst, S. 723.

Digitized by Google

3. Bestandtheile: C, O, Cl.

C_6OCl_8, *Hexachlorphenoldichloride.* Krystallographisches der beiden Formen. α) Schmelzp. 104°, rhombisch; β) Schmelzp. 90°, rhombisch. A. Offret [1]).

$C_6Cl_5.OCl.Cl_2$

4. Bestandtheile: C, H, O, Cl.

$C_8H_9O_4Cl$, *Chlorfumarsäureester.* Einwirkung von Benzhydroximsäureamid, von Phenyläthylamidoxim. C. Wolf [2]).

5. Bestandtheile: C, H, O, Br.

$C_9H_7O_2Br$, *α-Bromzimmtsäure*, Schmelzp. 131°; Allo-Form, Schmelzp. 120°, glänzende Tafeln. *β-Bromzimmtsäure*, würfelförmige Krystalle, Schmelzp. 134 bis 135°. Allo-Form, Schmelzp. 159°. J. J. Sudborough und L. L. Lloyd [3]).

$C_6H_5.CH:CBr.COOH$

$C_6H_5.CBr:CH.COOH$

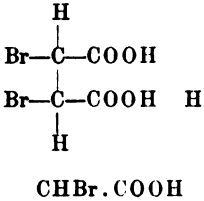
$C_{10}H_9O_2Br$, *β-Bromallozimmtsäuremethylester.* Dicke, farblose Prismen, Schmelzp. 58°. Löslichkeit. Dieselben [4]).

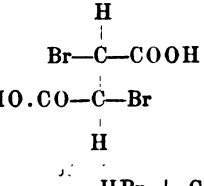
$Br—C—C_6H_5$
$H—C—CO.OCH_3$

$C_{11}H_{12}O_2^{\bullet}Br_2$, *$\alpha$-$\beta$-Dibromhydrozimmtsäureester.* Einwirkung von Natriumalkoholat: Phenylpropiolsäure, β-Aethoxyzimmtsäureester, Diäthoxyphenylpropionester. V. L. Leighton [5]).

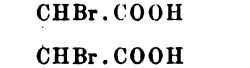
$C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.OC_2H_5$

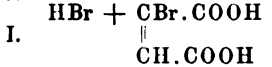
$C_4H_4O_4Br_2$, *Dibrombernsteinsäuren.* Leitvermögen der Para- und Isoform. W. A. Smith [6]).



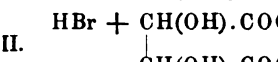


Die Zersetzung der *dibrombernsteinsauren* Salze beim Kochen ihrer Lösungen verläuft nach W. Lossen's und seiner Schüler Untersuchungen [7]) in folgenden Richtungen:





Monobrommaleïnsäure



Weinsäure

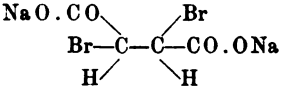
III. $2HBr + 2CO_2 + CHO.CH_3$ Aldehyd.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **29**, 681, 682. — [2]) Ber. **31**, 2110—2112. — [3]) Chem. Soc. J. **77**, 81—96. — [4]) Daselbst. — [5]) Amer. Chem. J. **20**, 133. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 216. — [7]) Ann. Chem. **300**, 1—42; vgl. A. Kekulé, l. c. **1**, Suppl. 359.

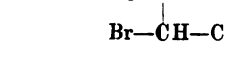
Digitized by Google

Ein wesentlicher Einfluſs der Base (Na, K, Ca, Ba) auf den Verlauf der Zersetzungen konnte nicht nachgewiesen werden. Den Haupteinfluſs auf die Richtung der Zersetzung äuſsert die Verdünnung. Das Ca-Salz von II. ist ein Gemenge von *Racemat* und *Mesotartrat*. Das *Silberisodibromsuccinat* zersetzt sich zu *Monobromfumarsäure* (I.), auch das quantitative Verhältniſs des Spaltprocesses ist ein anderes. Unter gleichen Bedingungen zersetzt sich die *Iso*säure rascher als die obige, es tritt ferner mehr Brom aus, insbesondere ist die Zersetzung II. gröſser. Aus der *Iso*säure entsteht hauptsächlich *Trauben*säure, aus der *Para*säure vorwiegend *Mesowein*säure. — Bei der *Para*säure war der Bromaustritt aus den Salzen um so langsamer, je verdünnter die Lösung war, bei den *Iso*dibromsuccinaten fand das Umgekehrte statt. Mit der Anschauung von J. Wislicenus, daſs die Isosäure der Traubensäure, die andere der Mesoweinsäure entspreche, ist nach Lossen unvereinbar u. a. die Ueberlegung, daſs die bevorzugte Configuration des Dibromsuccinates:



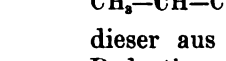
besonders zur Abspaltung von Kohlensäure und Aldehyd (III.) begünstigt ist, während Isodibromsuccinat nicht oder nur schwierig unter Bildung von Aldehyd zerfallen kann, eine Forderung, die mit dem Resultat der Versuche nicht in Einklang steht. Das von Kekulé als *monobromäpfelsaures* Natron angesehene Spaltproduct erwies sich als saures *monobrommaleïnsaures* Salz: $C_2HBr(COOH).CO.ONa + H_2O$.

$C_9H_{14}O_4Br_2$, *Citradibrombrenzweinsäureester*. Einwirkung von Natriumäthylat: Aethoxycitraconsäureester. V. L. Leighton[1]).



6. Bestandtheile: C, H, N.

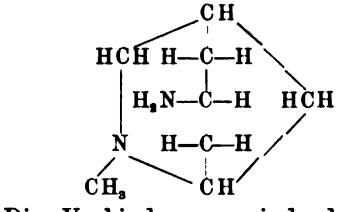
$C_5H_{14}N_2$, *Diaminopentane*. a) Siedep. 41 bis 42° bei 11 bis 12 mm; b) Siedep. 29 bis 30° bei 9 bis 10 mm. Durch die Verschiedenheit der *Dibenzoyl*derivate ist die Stereoisomerie dieser aus Acetylacetondioxim bezw. Diacetylacetondioxim durch Reduction gewonnenen Basen wahrscheinlich gemacht. C. Harries und F. Haga[2]).

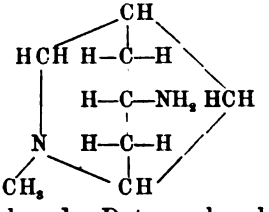


[1]) Amer. Chem. J. 20, 133. — [2]) Ber. 31, 551.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

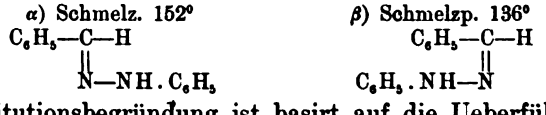
$C_8H_{16}N_2$, *Tropylamine* wurden in zwei stereoisomeren Formen bei der Reduction des Tropinonoxims gewonnen, die als Cis-Trans-Isomerie gedeutet werden:



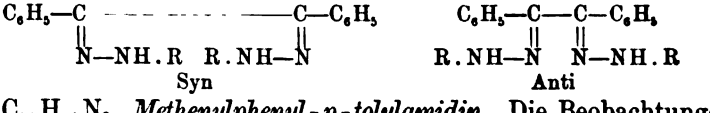


Die Verbindungen sind durch folgende Daten charakterisirt: a) *Tropylamin*, Siedep. 91 bis 92° bei circa 12 mm; 211° bei 760 mm; erstarrt nicht bei — 20°; leicht lösliche Haloidsalze; Pikrat, Schmelzp. (Zers.) 235°. Chlorplatinat, derbe, rothe, prismatische Krystalle, Schmelzp. (Zers.) 257°. Dithiocarbonat, Schmelzp. 194 bis 195°; Phenylthioharnstoff, Schmelzp. 142 bis 143° (mehrere Krystallformen). — b) *ψ-Tropylamin*, Siedep. 98 bis 100° bei 17,5 mm; 213° bei 718 mm; Pikrat. Spiefse, Schmelzp. 236 bis 238° (Zers.). Chloraurat, Schmelzp. 223 bis 224° (Zers.); Chlorplatinat, rhomboëderähnliche Blättchen, Schmelzp. 257° (Zers.). Dithiocarbamat, Schmelzp. 204 bis 205° (Zers.); Phenylthioharnstoff: Prismen und Nadeln, Schmelzp. 172°. — a) lagert sich in b) um beim Kochen mit Natriumamylatlösung. R. Willstätter u. W. Müller[1]).

$C_{13}H_{12}N_2$. Das gewöhnliche (α)-*Benzalphenylhydrazon* wird durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure glatt in eine labile (β)-Form umgelagert:



Die Constitutionsbegründung ist basirt auf die Ueberführung von α in Syn-Benzilosazon, von β in Anti-Benzilosazon durch Oxydation[2]):



$C_{14}H_{14}N_2$, *Methenylphenyl-p-tolylamidin*. Die Beobachtungen von O. Zwingenberger und R. Walther[3]), dafs die vier Formen

[1]) Ber. 31, 1202—1214. — [2]) J. Thiele u. R. H. Pickard, Ber. 31, 1249. — [3]) J. pr. Chem. 57, 209—231.

Digitized by Google

1) Schmelzp. 120°; 2) 132°; 3) 98°; 4) 102° gleiches Molekulargewicht besitzen, sprächen dafür, da structurisomere nur zwei (I. und II.) denkbar sind, dafs hier *Stereoisomerie* vorliegt:

I. C_6H_5-N / $H-C-NH.C_6H_4.CH_3$

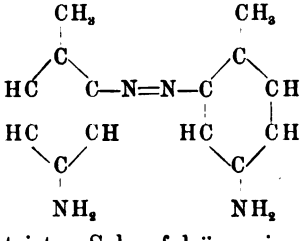
II. $CH_3.C_6H_4-N$ / $H-C-NH.C_6H_5$

III. $N-C_6H_5$ / $H-C-NH.C_6H_4.CH_3$

IV. $N-C_6H_4.CH_3$ / $H-C-NH.C_6H_5$

H. L. Wheeler und T. B. Johnson[1]) erkennen nur die Existenz einer Verbindung an, Schmelzp. 86°, und schliefsen aus ihren Versuchen, dafs Zwingenberger und Walther Gemenge in Händen hatten.

$C_{14}H_{16}N_4$, *m-Diamido-o-azotoluol* aus m-Nitro-p-toluidin durch elektrolytische Reduction dargestellt, krystallisirt in verschiedenen Modificationen. a) orangefarbene Nadeln, Schmelzp. 142 bis 145°; b) hellrothe Nadeln und gelbe Blättchen, Schmelzp. 132 bis 133°; c) dunkelrothe Nadeln und bronzefarbige Blättchen, Schmelzp. 157 bis 158°, beide gehen mit concentrirter Schwefelsäure in a) über. K. Elbs und B. Schwarz[2]).



7. Bestandtheile: C, H, O, N.

C_2H_3ON, *Acetaldoxim*. $CH_3.CH:N.OH$ Oberhalb 13° ist die flüssige Form stabil, unterhalb die bei 47° schmelzende. Sublimationsversuche. Im flüssigen Acetaldoxim und vielleicht auch im Dampf scheinen zwei Modificationen neben einander zu bestehen. Sonnenlicht hat auf die Umwandlungen keinen Einfluss. H. R. Carveth[3]).

$C_6H_{11}ON$, *Mesityloxim*: a) labile Form; gelbes Oel, Siedep. 83 bis 84° bei 9 mm; 85° bei 10 mm; $(CH_3)_2C:CH.(CH_3)C:N.OH$ Chlorhydrat: regelmäfsige, vierseitige Tafeln, Schmelzp. (55°) 62 bis 70°; b) stabile Form, Schmelzp. 49°; Siedep. 93° bei 9 mm; 102° bei 13 mm. Das Chlorhydrat, Schmelzp. 123°, entsteht aus dem von a) beim Erhitzen auf 80°. Die Molekulargewichte von a) und b) sind gleich. Es liegt hier also vermuthlich ein Fall von *Stereoisomerie* vor, wie er seither für *fette Ketoxime nicht* beobachtet war. C. Harries und L. Jablonski[4]).

---

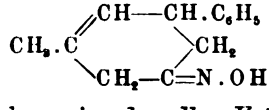
[1]) Amer. Chem. J. 20, 853. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 113—115. — [3]) J. physic. Chem. 2, 159—167. — [4]) Ber. 31, 1371—1384.

Digitized by Google

$C_9H_{15}ON$, *Isacetophoronoxim*: a) hexagonale Nadeln, Schmelzp. 75 bis 76°; b) trikline Nadeln, Schmelzp. 99 bis 100°. Nicht in einander überführbar, also Stereoisomerie unwahrscheinlich. W. Kerp und F. Müller [1]).

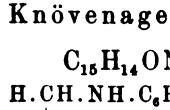
C_7H_7ON, *Benzaldoxim*. Darstellung der α) anti-stabilen, Schmelzp. 34 bis 35°, und der β) syn-labilen Form, Schmelzp. 130°. Unterkühlungserscheinungen. F. K. Cameron [2]).

$C_{13}H_{15}ON$, *Methylphenylcyklohexenonoxime*: α) aus dem Keton mittelst Hydroxylamin*chlorhydrat*, Schmelzp. 115°; b) mittelst

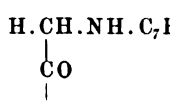


Hydroxylamin, Schmelzp. 151°; Krystalle, gemessen. Lösungsverhältnisse. Für die Stereoisomerie spricht neben der gegenseitigen Umlagerung noch die Umwandlung in *dasselbe Keton* und *Amin*. Einwirkung von P_2O_5. E. Knövenagel und J. Goldsmith [3]).

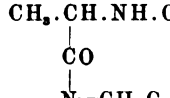
$C_{15}H_{14}ON_2$. Aus Anhydroformaldehydanilin, Benzaldehyd und



Cyankalium. a) Schmelzp. 219°; b) Schmelzp. 169°. Löslichkeit, Trennung, Umwandlungen, Spaltungen. W. v. Miller und J. Plöchl [4]).

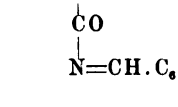


Die Umlagerung des analog dem vorigen aus Anhydroformaldehyd-p-Toluidin erhaltenen Körper, Schmelzp. 245°, gelang auf keine Weise.



$C_{16}H_{16}ON_2$. Das Derivat des Aethylidenanilins, Schmelzp. 203°, konnte nicht umgelagert werden.

$C_{21}H_{18}ON_2$. a) Schmelzp. 259°, aus Phenylanilidoessigsäurenitril, Benzaldehyd und Cyankalium; b) Schmelzp. 208° (neben a),



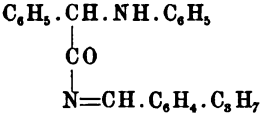
aus Phenylanilidoessigsäurenitril und Benzaldehyd. Beim Kochen mit alkoholischem Kali gehen beide theilweise in einander über, a) in b) beim Kochen mit Eisessig, b) in a) beim Schmelzen.

$C_{24}H_{24}ON_2$. Darstellung aus Benzyliden-Anilin, Cuminol und Cyankali bezw. Phenylanilidoacetonitril. a) Schmelzp. 226°;

---

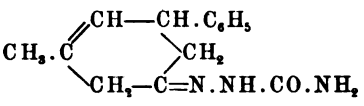
[1]) Ann. Chem. 299, 193—235. — [2]) J. physic. Chem. 2, 409—416. — [3]) Ber. 31, 2465. — [4]) Daselbst, S. 2704.

Digitized by Google



b) Schmelzp. 198°. Umwandlungen gelangen mittelst alkoholischen Kalis, Cyankalis, Schmelzens und Kochens mit Eisessig. W. v. Müller und J. Plöchl[1]).

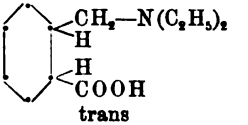
$C_{14}H_{17}ON_3$, *Methylphenylcyklohexenonsemicarbazone.* Aus den



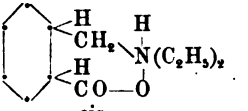
Componenten bilden sich *zwei* Modificationen: *α*) Schmelzp. 199 bis 200°; *β*) Schmelzp. 170 bis 171°. Löslichkeit. Die Isomerie wird analog der der Oxime ($C_{13}H_{15}ON$, s. d.) als geometrische gedeutet. E. Knövenagel und J. Goldsmith[2]).

$C_6H_{11}O_2N$, *3-Methyl-3-penten-2-olsäureamid* aus Tiglinaldehydcyanhydrin (rhombisch). Krystallmessung. K. A. Redlich[3]).

$C_{12}H_{23}O_2N$, *Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäuren*:



trans

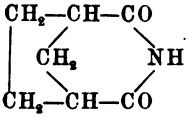


cis

Durch Reduction der o-Diäthylbenzylamincarbonsäure; a) *trans*: seidenglänzende Nadeln, Schmelzp. 97 bis 101°. Löslichkeit; Pikrat, Au-Salz. Veresterung. b) *cis*: Oel; HCl-Salz: Nädeln, Schmelzp. 236 bis 238°; Au-Salz; Pt-Salz.

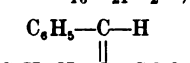
$C_{14}H_{27}O_2N$, *Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäureäthylester.* Trans-Form, aus der Säure (s. o.): farbloses Oel, Siedep. 165° bei 25 mm. A. Einhorn[4]).

$C_7H_9O_2N$, *Cyklopentan-1-3-dicarbonsäureimid.* Cis-Form,



sechsseitige Tafeln und Blättchen, Schmelzp. 154 bis 155°; aus dem Diamid durch Erhitzen. K. Th. Pospischill[5]).

$C_{16}H_{21}O_2N$, *Piperidylzimmtsäureäthylester*, aus Phenylpropiolester und Piperidin, gelbes Oel, Siedep. 220 bis 221° bei 11 mm. S. Ruhemann und K. C. Browning[6]).

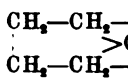


---

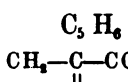
[1]) Ber. **31**, 2702. — [2]) Daselbst, S. 2474. — [3]) Zeitschr. Kryst. **29**, 276. — [4]) Ann. Chem. **300**, 166—170. — [5]) Ber. **31**, 1957. — [6]) Chem. Soc. J. **73**, 723.

Digitized by Google

$C_7H_{12}O_2N_2$, *Cyklopentan-1-3-dicarbonsäurediamid.* Cis-Form, feine Nädelchen, Schmelzp. 224 bis 226°. Aus dem Methylester mit Ammoniak. K. Th. Pospischill[1]).

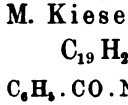


$C_5H_6O_2N_2$, *Amidocitraconsäureimid*, gelbe Kryställchen, Schmelzp. 230°, aus Ammoniak und Methyloxalessigester.

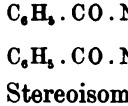


$C_6H_8O_2N_2$, *Amidoäthylmaleïnsäureimid*, gelbe Krystalle, Schmelzp. 204°, Darstellung wie vorige. W. Wislicenus und M. Kiesewetter[2]).

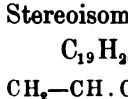
$C_{19}H_{22}O_2N_2$, *Dibenzoyldiaminopentane.* a) Schmelzp. 189°, Blättchen; b) Schmelzp. 189 bis 190°, Nadeln. Der Schmelzpunkt des Gemisches gleicher Theile 158° spricht für Stereoisomerie. C. Harries und T. Haga[3]).



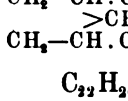
$C_{19}H_{20}O_2N_2$, *Cyklopentan-1-3-dicarbonsäuredianilid.* Cis-Form, aus dem Anhydrid mit Anilin, Blättchen, Schmelzp. 222 bis 224°. K. Th. Pospischill[4]).



$C_{22}H_{20}O_2N_2$. Aus Benzyliden-p-anisidin, Benzaldehyd und Cyankalium. a) Schmelzp. 193°; b) Schmelzp. 222°. Löslichkeit, Trennung, Umlagerung. W. v. Miller und J. Plöchl[5]).

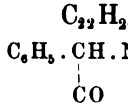


$C_{23}H_{16}O_2N_2$. Eine dunkle — also vorläufig „physikalische" — Isomerie trat auf bei dem folgenden Gebilde:



Der *Methyläther* des *Naphtosafranols* existirt nämlich in zwei Modificationen: a) bronzeglänzende Blättchen, Schmelzp. 265°; b) hochrothe Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 308°. O. Fischer und E. Hepp[6]) halten dieselbe für „physikalisch isomer".

$C_7H_7O_2N_3$, *Nitroformaldehydhydrazone.* Ankündigung der Gründe für die Raumisomerie der beiden Formen. E. Bamberger[7]).



[1]) Ber. 31, 1956. — [2]) Daselbst, S. 195. — [3]) Daselbst, S. 551. — [4]) Daselbst, S. 1957. — [5]) Daselbst, S. 2707. — [6]) Daselbst, S. 2483. — [7]) Daselbst, S. 2634.

Digitized by Google

$C_{11}H_{15}O_2N_3$, *Nitrovalerianaldehydhydrazone.* Aus Diazobenzolacetat und Nitropentan entsteht zunächst β), goldgelbe, bronzeglänzende Blättchen, Schmelzp. 92,5 bis 93°. Dieses liefert beim Kochen mit Ligroin α) seideglänzende Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer, im auffallenden Lichte orangeroth, im durchfallenden goldgelb, Schmelzp. 51,5 bis 52°. — Letzteres geht in kochendem Alkohol in β) über. E. Bamberger[1]) glaubt, dafs es sich wahrscheinlich um raumisomere Hydrazone handelt.

$C_4H_9-C(-NO_2)=N-NH.C_6H_5$

$C_{11}H_{11}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigester.* Die α- und β-Form geben mit Acetylchlorid dasselbe Gemenge zweier Acetylverbindungen (s. $C_{13}H_{13}O_3N_3$), während die γ-Form, rothe Krystalle, Schmelzp. 84°, nicht angegriffen wird. Letztere dürfte daher eine echte *Azo*verbindung sein. H. Weifsbach[2]).

$NC-C(=N-NH.C_6H_5)-CO.OC_2H_5$

$C_9H_9O_3N$, *Benzoylacethydroxamsäureester.* Die beiden von Jones aufgefundenen Modificationen haben nach F. K. Cameron[3]) die Schmelzpunkte α) 98 bis 99°; β) 70°. Letztere aus α durch Auflösen in Aether und Fällen mit Ligroin. Ueberschmelzungserscheinungen. Bei 95° ist α beständig neben Dampf und einer Flüssigkeit, die aufser der α- die β-Form im stabilen Umwandlungsgleichgewicht enthält.

$CH_3-C(=N-O-CO.C_6H_5)-OH$

$C_9H_9O_3N$. Bei der *Benzoylirung* des *Natriumisonitroäthans* entsteht statt des erwarteten Productes (I.) der isomere *Benzoylester* der *Acethydroxamsäure*:

I. $CH_3-CH=N(=O)-O-CO-C_6H_5$ $\longrightarrow$ II. $CH_3-C(OH)=N-O-CO-C_6H_5$ $\longrightarrow$ $CH_3-CO-NH-O-CO-C_6H_5$.

Von diesem Körper wurden zwei Modificationen erhalten: a) grofse Krystalle, in Aether wenig löslich, Schmelzp. 98 bis 99°; b) leichter löslich, Schmelzp. 69 bis 70°. Die letztere Form ging nach einigen Wochen in die erstere über. L. W. Jones[4]).

$C_{10}H_9O_3N$, *Maleïnanilsäure.* Einwirkung von Acetylchlorid. Es entstehen: Chlorbernsteinsäureanil; Maleïnamid, Schmelzp. 87,5°; Maleïnsäuredianilid, Schmelzp. 221°; Maleïnsäure; Essigsäure. E. Giustiniani[5]).

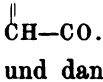
$HO.CO.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$

---

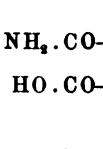
[1]) Ber. 31, 2634. — [2]) J. pr. Chem. 57, 206—207. — [3]) J. physic. Chem. 2, 376—381. — [4]) Amer. Chem. J. 20, 1. — [5]) Gazz. chim. ital. 28, II, 189.

Digitized by Google

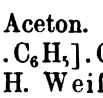
$C_{11}H_{11}O_3N$, *Maleïnsäurephenylamidmethylester* aus Maleïnanil und methylalkoholischer Salzsäure, Tafeln, Schmelzp. 77 bis 79°; Zersetzungspunkt 145 bis 150°. Löslichkeit. Wasser liefert Maleïnanil und dann Phenylasparaginanil; Kalilauge Maleïnphenylaminsäure; Anilin Phenylasparaginanil. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]).



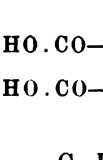
$C_5H_{10}O_3N_2$, *Methylasparagin*. Aus Citraconsäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak. Farblose, rhombische Tafeln (gemessen). Aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Inactiv. Löslichkeit, Salze, Verhalten beim Erhitzen. Ueberführung in Methylasparaginsäure. A. Piutti[2]).



$C_{13}H_{13}O_3N_3$, *Acetylbenzolazocyanessigester*. Das Gemenge der beiden Formen entsteht aus der α- und der β-Form des oben genannten Benzolazocyanessigesters bei der Acetylirung. a) Nädelchen, Schmelzp. 158°; b) quadratische Tafeln, Schmelzp. 166°. Die Trennung gelingt durch Aceton. Beide Formen geben *dieselbe* Säure, $NC.C[:NN(COCH_3).C_6H_5].COOH$, Nadeln, Schmelzp. 210°. Amid, gelbe Krystalle. H. Weifsbach[3]).



$C_5H_9O_4N$, *Methylasparaginsäure* (Glutaminsäure). Aus Methylasparagin (s. $C_5H_{10}O_3N_2$). Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. Löslichkeit, Salze, (Cu-Salz, Krystallformen gemessen). Constitutionsbeweis durch Ueberführung in α-Methyläpfelsäure (s. $C_5H_8O_4$). A. Piutti[4]).



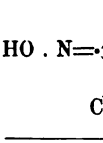
$C_{20}H_{22}O_4N_2$, *p-Diäthoxyphenylfumaramid*, Schmelzpunkt 124°.

$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH:CH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$.

Darstellung, Verseifung. Bromaddition. G. Campanaro[5]).

8. **Bestandtheile: C, H, O, N, Cl.**

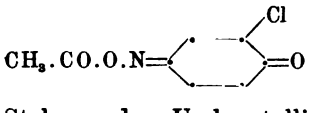
$C_7H_6O_2NCl$, *4-Chlortoluchinoxime*. Darstellung. Trennung. a) Zersetzungsp. 170°, braungelbe Prismen; b) Zersetzungsp. 165°, hellgelbe Nadeln. Uebergang von b) in a) in Lösungen. Die Isomerie bleibt bei den Derivaten erhalten. Reduction, Oxydation. F. Kehrmann[6]).



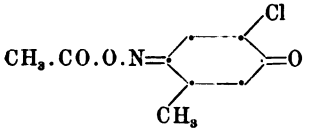
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 197—201. — [2]) Ber. 31, 2039—2053. — [3]) J. pr. Chem. 57, 206—207. — [4]) Ber. 31, 2044—2053. — [5]) Gazz. chim. ital. 28, II, 192. — [6]) Ann. Chem. 303, 16.

Digitized by Google

$C_8H_6O_3NCl$, *Chlorchinoximacetate.* Darstellung aus dem Oxim. Trennung. a) Schmelzp. 166 bis 167°, Prismen; b) Schmelzp. 136 bis 137°, blätterige oder tafelförmige Krystalle. Umwandlung von b) in a) beim Stehen oder Umkrystallisiren. Molekulargewichtsbestimmungen. Oxydation, Reduction. Derselbe [1]).

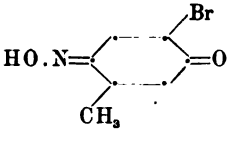


$C_9H_8O_3NCl$, *4-Chlortoluchinoximacetate.* Darstellung aus den Oximen (s. $C_7H_6ClO_2N$). Trennung. a) Schmelzp. 158 bis 159°, schwer löslich; b) Schmelzp. 141 bis 142°. Molekulargewichtsbestimmungen. Derselbe [2]).

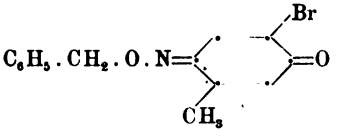


9. Bestandtheile: C, H, O, N, Br.

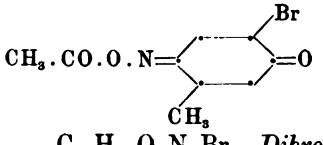
$C_7H_6O_2NBr$, *4-Bromtoluchinoxime.* Darstellung und Trennung. a) Zersetzungspunkt 186°, bräunlich gelbe Nadeln, schwer löslich; b) Zersetzungspunkt 178 bis 180°, hellgelbe Nädelchen. Molekulargewichtsbestimmungen. Reduction und Oxydation. Derselbe [3]).



$C_{14}H_{12}O_2NBr$, *4-Bromtoluchinoximbenzyläther.* Aus dem Chinon mit α-Benzylhydroxylamin. a) Schmelzp. 80 bis 81°; b) Schmelzp. 95 bis 96°. Molekulargewichtsbestimmungen. — Krystallmessungen von a). Nachweis der Structuridentität. Derselbe [4]).



$C_9H_8O_3NBr$, *4-Bromtoluchinonoximacetate.* a) Schmelzp. 166 bis 167°, Prismen; b) Schmelzp. 131 bis 132°. Molekulargewichtsbestimmungen. Umlagerungen. Derselbe [5]).



$C_{20}H_{22}O_4N_2Br_2$, *Dibromdiäthoxyphenylsuccinamid*:

$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CHBr.CHBr.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$

Schmelzp. 199°, aus dem entsprechenden Fumarderivat und Brom. G. Campanaro [6]).

10. Anorganische Isomerie.

a) Elemente: *Schwefel.* Molekulargewicht nach der Gefrierpunktsmethode von orthorhombischem, monoklinem und plastischem.

---

[1]) Ann. Chem. **303**, 7. — [2]) Daselbst, S. 17. — [3]) Daselbst, S. 25. — [4]) Daselbst, S. 31. — [5]) Daselbst, S. 27. — [6]) Gazz. chim. ital. **28**, II, 192.

Digitized by Google

Hierbei ergaben sich bei Verwendung von Naphtalin und Phosphor als Lösungsmittel Uebereinstimmung der Gleichheit aller drei Modificationen: 271 bis 292. S. D. Glofs [1]).

Schwefel. Ueber eine neue Bildungsweise der dritten Modification. W. Salomon [2]).

Schwefel. Umwandlung durch Erhitzen. F. W. Küster [3]).

b) Verbindungen: *Magnesiumchlorid.* Andeutung der Existenz eines isomeren. Hydrate, $MgCl_2 + 8\,H_2O$. a) Zersetzungspunkt $-9{,}8^0$ [Bogorodsky [4])]; b) Zersetzungspunkt $-3{,}4^0$ [van 't Hoff und Meyerhoffer [5])].

Calciumcarbonat. Einflufs des Lösungsgenossen (Calcium-, Kalium-, Natriumsulfat) auf die Krystallisation. H. Vater [6]).

A. Lacroix. Ktypeït, eine neue Form des Calciumcarbonates [7]).

R. Brauns [8]) stellt folgende isodimorphe Gruppe auf:

$NaClO_3$.	$NaBrO_3$.	$NaNO_3$.
1. Reg. tetartoëdrisch.	4. Reg. tetartoëdrisch.	7. Regulär.
2. Rhomboëdrisch.	5. Rhomboëdrisch.	8. Rhomboëdrisch.
3. Rhombisch.	6. Rhombisch.	9. Rhombisch.

Stabil sind 1, 4 und 8. Allein beobachtet sind 2, 3, 6; die übrigen sind nur in Mischungen bekannt und zum Theil kryptodimorph. Ueber optische Anomalien vergl. das Original.

Metallammoniaksalze. F. Reitzenstein. Ueber die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Constitution der Metallammoniaksalze [9]). Enthält u. A. eine Discussion der Werner'schen stereochemischen Hypothese, der der Verfasser den Vorzug vor anderen giebt.

IV. Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen.

1. Ringsysteme.

A. Anorganische homocyklische Systeme.

Disdiazoimidodiphenyldicarbonsäure aus dem Perbromid der Tetrazoverbindung mit Ammoniak. C. Bülow und U. v. Reden [10]).

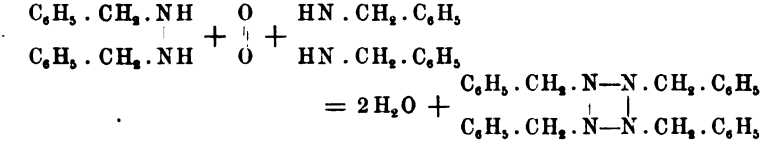
[1]) J. physic. Chem. 2, 421. — [2]) Zeitschr. Kryst. 30, 605. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 356. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 735. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 75. — [6]) Zeitschr. Kryst. 30, 485—508. — [7]) Compt. rend. 126, 602—605. — [8]) Jahrb. f. Min. 1898, I, 40—59. — [9]) Zeitschr. anorg. Chem. 18, 152. — [10]) Ber. 31, 2578.

Digitized by Google

Allophansäureazid aus Amidobiuretchlorhydrat und salpetriger Säure. J. Thiele und E. Uhlfelder [1]).

Analog Guanidincarbonsäureazid l. c. [2]).

Der Stickstoffvierering liegt dem *Bisazidiphenylmethan* zu Grunde, welches Th. Curtius und E. Quedenfeld [3]) bei der Oxydation von Dibenzylhydrazin mit Quecksilberoxyd erhielten:



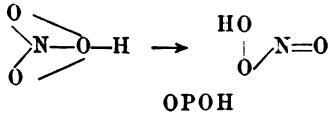
B. Anorganische heterocyklische Systeme.

Azoxybenzol durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol. F. Haber [4]).

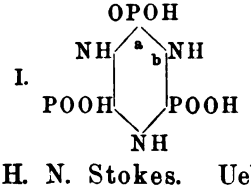
Thionylamine liefern mit Phenyl-, m- und p-Tolylhydroxylamin Azokörper, mit *Ortho*tolylhydroxylamin aber *o-Azoxy*toluol. A. Michaelis und K. Peton [5]).

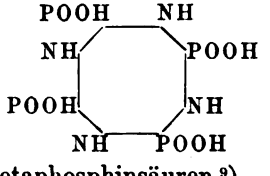
Unzulässigkeit dieser Formel für das Stickoxydul. J. W. Brühl [6]).

Dieses Schema ist nach J. W. Brühl [7]) das einzige, welches sich mit dem optischen Verhalten der primären und secundären Nitramine und Nitramide vereinen läfst.



Schwingungsphasen der Salpetersäure. J. W. Brühl [8]).





H. N. Stokes. Ueber die Metaphosphinsäuren [9]). — Der Autor betrachtet dieselben als Lactame der Imidophosphorsäureamide und überträgt auf dieselben die Ansichten von Wislicenus

[1]) Ann. Chem. 303, 105. — [2]) Daselbst, S. 112. — [3]) J. pr. Chem. 58, 369. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 506. — [5]) Ber. 31, 985. — [6]) Daselbst, S. 1365. — [7]) Daselbst, S. 1363. — [8]) Daselbst, S. 1362. — [9]) Amer. Chem. J. 20, 740—760.

Digitized by Google

über die räumlichen Verhältnisse der γ- und δ-Oxy- und Amidosäuren, sowie die Baeyer'sche Spannungstheorie. Während über den Winkel, den die Gruppen NH–POOH–NH in *offenen* Ketten bilden, nichts bekannt ist (Fig. I. a) und ebenso nicht über die Gröfse von b: POOH–NH–POOH, wird man annehmen dürfen, dafs im Ring (Fig. I.) P_3N_3 der mittlere Winkel $^1/_2$ (a + b) = 120° sein wird. Für Fig. II. (P_4N_4) ergäbe sich geometrisch als mittlerer Winkel 135°. Die *Tetra*metaphosphinsäure ist gegen den Eingriff starker Säuren am beständigsten. Betrachtet man ihren Ring deswegen als den stabilsten, d. h. spannungsärmsten, so mufs die Beständigkeit der anderen Ringe sich in dem Mafse ändern, als der mittlere Winkel von 135° abweicht. Der Sechserring (Fig. I.) ist wenig beständig, der Zehnerring (P_5N_5) weniger als der Achterring (Fig. II.), dagegen beständiger als der Sechserring (Fig. I.). Die Substanz $P_7N_7O_{15}H_{16}$ ist nicht mehr in Ringform, sondern als *offene* Kette erhalten worden. Beim Zersetzen der höher molekularen Verbindungen entsteht $P_4N_4O_8H_8$. In ihnen ist daher entweder der Achterring P_4N_4 enthalten oder es entsteht beim Sprengen der Ringe mit mehr P- und N-Atomen der Ring mit der geringsten Spannung.

C. Organische homocyklische Systeme.

Al. Wolkoff und B. N. Menschutkin[1]) zeigten, dafs reines, mit Permanganatlösung nicht reagirendes, *Trimethylen* beim Durchleiten durch ein bis zur Rothgluth erhitztes Rohr *nicht* in *Propylen* übergeführt werden kann. Bei höherer Temperatur tritt Spaltung in Aethylen, Wasserstoff und wahrscheinlich Methan ein. Die Bildung von *Propylen* bei der Methode von Gustavson (Trimethylenbromid, Alkohol und Zinkstaub), welche neben der Trimethylenbildung herläuft und bis zu 39,5 Proc. anwachsen kann, beruht auf folgenden Processen:

$$CH_2Br.CH_2.CH_2Br + C_2H_5.OH = HBr + CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$$
$$\longrightarrow + HBr + CH_2:CH.CH_2.O.C_2H_5 = C_2H_5.OH + CH_2:CH.CH_2Br$$
$$CH_2:CH.CH_2Br + H_2 = HBr + CH_2:CH.CH_3.$$

Dimethyltrimethylen aus $(CH_3)_2:C:(CH_2Br)_2$ mit Zinkstaub. Sprengung durch Jodwasserstoff, durch Brom. Die leichter oder schwieriger erfolgende Ringsprengung der Trimethylenderivate hängt mehr von der Art der Vertheilung der organischen Radicale in der Molekel, als von ihrer Natur ab, d. h. Methyl kann unter

[1]) Ber. 31, 3067.

Digitized by Google

Umständen denselben Einfluſs ausüben wie Carboxyl. G. Gustavson und O. Popper[1]).

Tetrylontetracarbonsäureester aus Butylenpentacarbonsäureester und Natriumäthylat. W. Beckh[2]).

J. Wislicenus[3]) zählt die Fälle auf, in denen statt 1-5-Diketone durch Wasseraustritt Fünf- oder Sechsringe sich bilden.

Cyklopentantetracarbonester aus Natriumbutantetroncarbonester und Methandijodür. K. Th. Pospischill[4]).

Diimidotriacetylmethylcyklopenten aus Dicyan-di-acetylaceton. — Analoges aus Dicyan-di-acetessigester. W. Traube[5]).

Diphenylcyklopentan aus Dibenzoylglutarsäureester. C. K. Kuhn[6]).

Tetraphenylcyklopentan aus Dibenzoyldiphenylpropan. H. Carpenter[7]).

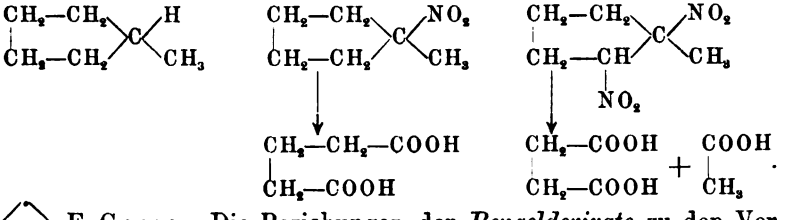
Triphenylcyklopentan aus Benzaldiacetophenon. F. H. Newmann[8]).

Cyklopentenaldehyd bei der Oxydation von Dioxykorksäure mit Bleisuperoxyd. A. v. Baeyer und H. v. Liebig[9]).

Constitution der Camphersäure, Spaltung; Uebergang des Fünferringes in den Sechserring. A. W. Crofsley und W. H. Perkin[10]).

Spaltung des Hexachlorcyklopentandions durch Alkali, Ammoniak. Th. Zincke und A. Rohde[11]).

Die Oxydation des *Methylpentamethylens* durch *Salpetersäure* führt zu *Glutarsäure* (vorwiegend) und *Bernsteinsäure* bezw. *Essigsäure*. W. Markownikoff[12]) deutet dies folgendermafsen:



F. Goose. Die Beziehungen der *Benzolderivate* zu den Verbindungen der *Fettreihe*[13]).

---

[1]) J. pr. Chem. **58**, 458. — [2]) Ber. **31**, 49. — [3]) Ann. Chem. **302**, 193. — [4]) Ber. **31**, 1951. — [5]) Daselbst, S. 2940. — [6]) Ann. Chem. **302**, 215. — [7]) Daselbst, S. 223. — [8]) Daselbst, S. 237. — [9]) Ber. **31**, 2109. — [10]) Chem. Soc. J. **73**, 1—44. — [11]) Ann. Chem. **299**, 380. — [12]) Daselbst **301**, 202. — [13]) Ahrens' Vorträge-Sammlung, Band III, Heft 1—3.

Digitized by Google

Ringschluſs aus Amylenpentacarbonsäureester. W. Beckh[1]).

Isobutylidenacetessigester und Malonester führen nicht zu Isopropyltetrahydroresorcin. Ph. Barbier und V. Grignard[2]).

Methyldicarboxäthylpiperonylcyklohexanon aus Piperonylidenbisacetessigester. Analoges aus m-(p)-Nitro- und p-Chlorbenzylidenbisacetessigester, Cumylidenbisacetessigester, Furfurylidenbisacetessigester, Anisylidenbisacetessigester, Methylsalicylidenbisacetessigester und Säuren. C. Knövenagel[3]).

Analoge Ringschlieſsungen aus den genannten Körpern bei der Einwirkung von Hydroxylamin, l. c.

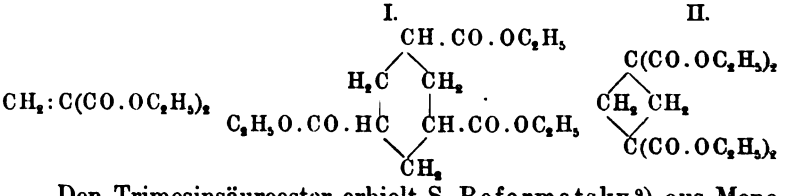
Terpineol aus Linalool. K. Stephan[4]).

Jonon aus Pseudojonon. F. Tiemann[5]).

Isogerianumsäure aus Geraniumsäure. F. Tiemann und R. Schmidt[6]).

Pseudocamphersäure aus Camphersäure. A. W. Crofsley und W. H. Perkin[7]).

Hexahydrotrimesinsäureester (I.) bildet sich aus Malonester und Formaldehyd[8]). Aufserdem entsteht dabei auch der Tetramethylentetracarbonsäureester (II.):



Den Trimesinsäureester erhielt S. Reformatsky[9]) aus Monochloressigester, Ameisensäureester und Zink.

Orcintricarbonsäureester aus Acetondicarbonsäure. H. v. Pechmann und L. Wolman[10]).

Oxytrimesinsäureester aus Acetondicarbonester und Orthoameisensäureester. G. Errera[11]).

Phenyldicarboxäthylcyklohexandion aus Isobutyrylmalonester und Benzalacetessigester.

Phenyldicarboxäthyldihydroresorcin aus Benzoylmalonester und Benzalacetessigester. E. Knövenagel und W. Faber[12]).

---

[1]) Ber. 31, 50. — [2]) Compt. rend. 126, 251. — [3]) Ann. Chem. 303, 230—257. — [4]) J. pr. Chem. 58, 120. — [5]) Ber. 31, 864. — [6]) Daselbst, S. 881—890. — [7]) Chem. Soc. J. 73, 1—44. — [8]) E. Haworth und W. H. Perkin, Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 189, S. 45. — [9]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 280. — [10]) Ber. 31, 2014. — [11]) Daselbst, S. 1684. — [12]) Daselbst, S. 2768.

Digitized by Google

Tetraphenylendihydroxydihydrobenzol durch Reduction von Dibenzoyldiphenylbutadiën. A. Lehmann[1]). Tetraphenylbenzol ebenso (l. c.).

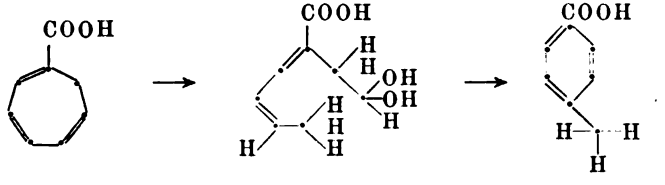
Berthelot[2]) hat auf folgendem Wege Acetylen in *Phenol* verwandelt: Aus dem Kohlenwasserstoff und anhydridhaltiger Schwefelsäure wurde nach der Neutralisation mit Kali u. A. ein amorphes *Kaliumacetylensulfonat* gewonnen. Dieses gab, bei 180 bis 200° in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure *Phenol*. Durch verschiedene näher beschriebene Operationen soll in Summe eine bedeutende Menge des Acetylens in Phenol verwandelt werden können.

Sprengung des Carvonringes bei der Oxydation. A. v. Baeyer[3]).

Spaltung des Methylcyklohexenons aus Holztheer bei der Oxydation. A. Béhal[4]).

E. Buchner und A. Jacobi[5]) sind der Ansicht, dafs die Existenz von *Kohlenstoffsiebenringen* nicht im Widerspruch mit der Baeyer'schen Spannungstheorie stehe. Die Ablenkung der Axen beträgt hier $-9^0\,33'$, im Tetramethylen $+9^0\,44'$. Das negative Vorzeichen des Spannungswinkels dürfte wohl kaum von gröfserer Bedeutung für die *Stabilität* des Ringes sein, da auch im *Hexahydrobenzol* der Ablenkungswinkel ($-5^0\,16'$) negativ sei.

Die *α-Isophenylessigsäure* ist von E. Buchner[6]) nunmehr als eine *Cykloheptantriëncarbonsäure* erkannt. Ferner erscheint der Uebergang in *p-Tolylsäure* nach folgendem Schema erklärbar:



Derivate des Cykloheptans: Oxysuberancarbonsäure, Isophenylessigsäure. E. Buchner, A. Jacobi, F. Lingg[7]).

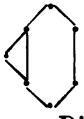
Bildung von Dihydroeucarvon aus Eucarvon. A. v. Baeyer und V. Villiger[8]). Vgl. unten.

---

[1]) Ann. Chem. **302**, 205. — [2]) Compt. rend. **127**, 908. — [3]) Ber. **31**, 3208—3217. — [4]) Compt. rend. **126**, 46—49. — [5]) Ber. **31**, 2006. — [6]) Daselbst, S. 2004. — [7]) Daselbst, S. 399—402. — [8]) Daselbst, S. 2070.

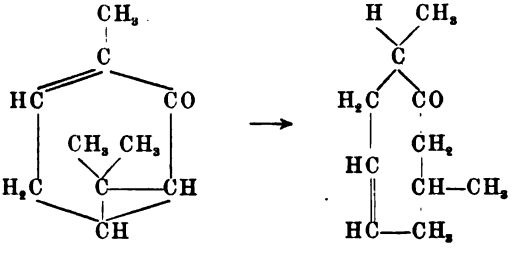
Digitized by Google

Cyklooktanon (Azelaon) aus azelaïnsaurem Calcium. K. G. H. Derlon [1]).
Sprengung durch Oxydation (l. c.).

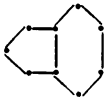


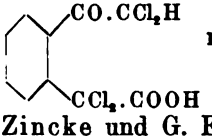
Sprengung der Pseudophenylessigsäure zu Cycloheptatriëncarbonsäure. E. Buchner [2]). Vgl. oben.

Die Bildung von *Dihydroeucarvon* aus Eucarvon illustriren A. v. Baeyer und V. Villiger [3]) in folgender Weise:



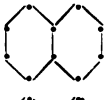
Sprengung des Caronringes im Oxycaron durch Halogenwasserstoff. A. v. Baeyer [4]).



Hydrindenoxycarbonsäure aus  mit Sodalösung.
Th. Zincke und G. Egly [5]).

Diketohydrindendicarbonsäureester aus Hemimellithsäureester, Natrium und Essigester. F. Ephraim [6]).

Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureester analog aus Hemipinsäureester. J. Landau [7]).



Sprengung der Phenylnaphtalindicarbonsäure zu Phenylbenzoltetracarbonsäure. A. Michael u. J. E. Bucher [8]).

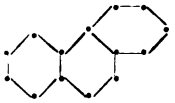
Methylfluorenon aus o-Aminophenyl-p-tolylketon, 2-Nitrofluorenon aus Nitroaminobenzophenon. F. Ullmann und E. Mallet [9]).

Oxydiphenylenketon (Oxyfluorenon) aus o-o-Diazobenzophenon G. Heyl [10]).

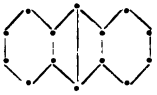
---

[1]) Ber. 31, 1957—1964. — [2]) Daselbst, S. 2244. — [3]) Daselbst, S. 2070. — [4]) Daselbst, S. 3208—3217. — [5]) Ann. Chem. 300, 182. — [6]) Ber. 31, 2085. — [7]) Daselbst, S. 2091. — [8]) Amer. Chem. J. 20, 89—120. — [9]) Ber. 31, 1694. — [10]) Daselbst, S. 3033.

Digitized by Google



Diketooctohydrophenanthrencarbonsäureester aus Natriumacetessigester und Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäureester. P. Raabe[1]).

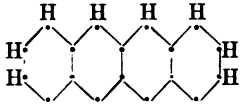


Anthracen aus Benzol, Hexachloräthan oder Pentachloräthan und Aluminiumchlorid. A. Mouneyrat[2]).

Oxyanthranol aus Oxydiphenylmethancarbonsäure. Analoges Methyl-, Trimethoxydihydroanthracenderivat. A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper[3]).

Tolylmethylanthranol aus Phenylditolylmethancarbonsäure und Schwefelsäure. — Tolylmethylanthracen durch Reduction des Oxanthranols. H. Limpricht[4]).

Als *Naphtacen* bezeichnen S. Gabriel und E. Leupold[5]) den folgenden Kohlenwasserstoff:



Derivat: Isoäthindiphtalid wurde aus Aethinphtalid erhalten.

D. Organische heterocyklische Systeme.

1. Ringglieder: C, O.

Allgemeines.

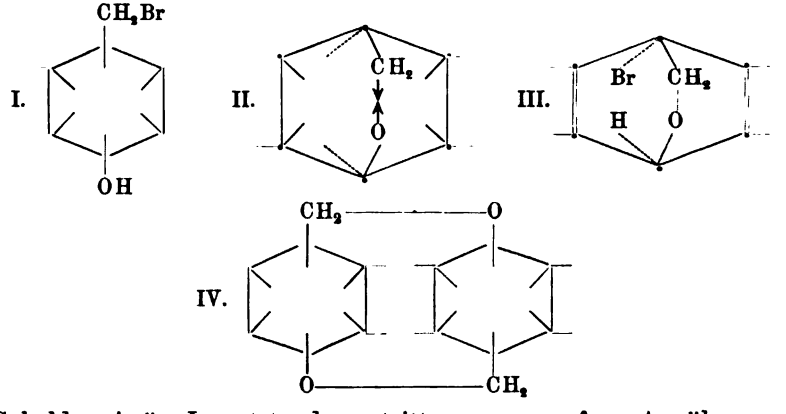
Betrachtungen über sauerstoffhaltige Ringe stellte A. Pinner[6]) an. Der Autor schliefst aus der Existenz bezw. Nichtexistenz gewisser Systeme, dafs „die Valenzrichtungen beim Sauerstoff einen Winkel mit einander bilden, welcher nahezu gleich demjenigen ist, welcher für die Valenzrichtungen beim Kohlenstoff und Stickstoff anzunehmen ist. Denn fünf-, sechs(und mehr-)gliedrige Ringe mit einem oder mit mehreren Sauerstoffatomen als Bindegliedern bilden sich bekanntlich äufserst leicht. Es ist deshalb in hohem Mafse wahrscheinlich, dafs bei allen mehrwerthigen Elementen, so weit deren Fähigkeit zur Ringschliefsung bekannt ist, die Valenzen unter nahezu gleichen Richtungen sich äufsern, obwohl es schwierig ist einzusehen, weshalb die zwei Valenzen des Sauerstoffs ähnlich sich richten müssen, wie die drei Valenzen des Stickstoffs oder die vier des Kohlenstoffs".

---

[1]) Ber. **31**, 1897. — [2]) Bull. soc. chim. **19**, 557—559. — [3]) Ber. **31**, 2790—2802. — [4]) Ann. Chem. **299**, 290. — [5]) Ber. **31**, 1273. — [6]) Daselbst, S. 1937.

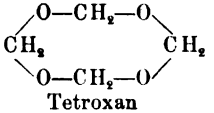
Digitized by Google

K. Auwers[1]) sieht den Grund, warum gewisse Phenole nicht zu existiren vermögen, in räumlichen Verhältnissen. Insbesondere glaubt er, dafs gewisse Oxyde von Benzolderivaten, im Gegensatz zu ihren Analogen in der aliphatischen Reihe, deswegen nicht existenzfähig sind, weil die *Spannungen* zwar in den *aliphatisch* „biegsamen" Ketten noch ausgeglichen werden können, die *Benzol*derivate aber als Derivate eines Gebildes von wesentlich *starrerem* Gefüge anzusehen seien. Mit Zugrundelegung der Baeyer'schen centrischen Formel und Berücksichtigung der Annahme über die Ablenkung der Valenzen und die Wirkungsweise der centrischen Valenzen ergiebt sich folgendes Bild:

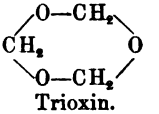


Sobald primär I. entstanden, tritt wegen grofser Annäherung Bromwasserstoff aus und Methylen und Sauerstoff suchen in directe Bindung zu treten (II.); dadurch werden die centrischen Valenzen der paraständigen Kohlenstoffatome abgelenkt und zur *Addition* befähigt (III.). Trotz der starken Spannung kann dieses *symmetrische* Gebilde unter günstigen Bedingungen existiren. Kann aber *keine* Addition stattfinden, so haben die centrischen Valenzen das Bestreben, in die *normale* Lage zurückzukehren, dadurch wird die Kette $C–CH_2–O–C$ gesprengt und es findet Ring*erweiterung* zu IV. statt.

A. Pinner[2]) schlägt die folgenden *Ring*bezeichnungen vor:



Tetroxan



Trioxin.

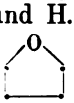
[1]) Ann. Chem. 301, 222. — [2]) Ber. 31, 1930.

Digitized by Google

Specielle Fälle.

Aethylenoxyd, Spaltung durch Morpholin. L. Knorr[1]).

Sprengung des Aethylenoxyds durch Methylamin. L. Knorr und H. Matthes[2]).



Sprengung des Aethylenoxyds durch Aethylamin. L. Knorr und W. Schmidt[3]).

K. Weber und B. Tollens[4]) fanden, dafs die Bildung von *Methylen*äthern aus *Formaldehyd* und den mehrwerthigen *Säuren* der Zuckergruppe weniger leicht erfolgt als bei den *Alkoholen*. Das dem *Carboxyl benachbarte* Hydroxyl nimmt *nicht* oder nur schwer an der Reaction theil. Ferner ist ein Hydroxyl häufig durch die Lactonbindung in Anspruch genommen, so dafs zuerst Ringsprengung eintreten mufs. Endlich äufsert sich auch der Einflufs der *Configuration*.

Butanolid aus Dimethylbernsteinsäureanhydrid, Spaltung durch Cyankalium. F. E. Blaise[5]).

Trimethylhexanololid aus dem Cyanhydrin des Isobutyraldols mit Säuren. L. Kohn[6]).

Tetrahydrofurandibenzoësäure aus Aethindiphtalid. S. Gabriel und G. Eschenbach[7]).

Hydrofurancarbonsäure aus ungesättigter α-Oxysäure. R. Fittig[8]).

Bildung von Furfurol aus der Cellulose, ihren Oxy- und Hydroxyderivaten. L. Vignon[9]).

Triphenylfuranolacetat aus Dibenzoylstyrol und Essigsäureanhydrid. J. Thiele[10]).

γ-Oxydiäthylacetessigsäurelacton durch freiwillige Zersetzung des Acetyloxydiäthylacetessigesters. M. Conrad und R. Gast[11]).

Dimethylbutanonolsäurelacton aus Acetyl-oxydimethylacetessigester. Dieselben[12]).

Ketophenylhomoparaconsäureester aus Benzaldehyd und Methyloxalessigester. W. Wislicenus und M. Kiesewetter[13]).

Lactone aus ungesättigten α-Oxysäuren. R. Fittig[14]). — Spaltung durch Salzsäure l. c. M. Kugel[15]).

---

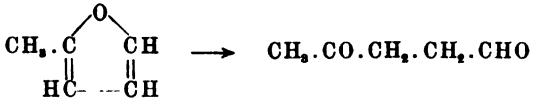
[1]) Ann. Chem. **301**, 9. — [2]) Ber. **31**, 1069. — [3]) Daselbst, S. 1073. — [4]) Ann. Chem. **299**, 316—340. — [5]) Compt. rend. **126**, 1153. — [6]) Monatsh. Chem. **19**, 519. — [7]) Ber. **31**, 1579. — [8]) Ann. Chem. **303**, 165—183. — [9]) Compt. rend. **126**, 1355—1358. — [10]) Ber. **31**, 1248. — [11]) Daselbst, S. 2954. — [12]) Daselbst, S. 2728. — [13]) Daselbst, S. 196. — [14]) Ann. Chem. **299**, 1—50. — [15]) Daselbst, S. 54 ff.

Digitized by Google

Ringsprengungen ungesättigter Lactone bei der Reduction E. Erlenmeyer jun. und M. Lux[1]).

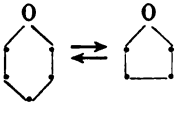
Sprengung des Citraconsäureanhydrids durch Ammoniak A. Piutti[2]).

α-Methylfuran = Sylvan (aus Buchenholztheeröl) wird durch methylalkoholische Salzsäure zu Lävulinsäurealdehyd *gespalten*:

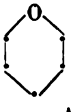


Schwieriger spaltet sich *Furan* selbst[3]).

Chloralidderivate von α-Enolestern. R. Schiff[4]).



Verschiebung der Anhydridbindung bei der Anhydrocamphoronsäure. O. Aschan[5]).



Dimethylheptenoxyd aus dem unbeständigen 2-6-Dimethylheptan-2-6-diol. Ph. Barbier[6]).

Anhydrirung der Alkylglutarsäuren. K. Auwers[7]).

Triphenylglutarsäure anhydrisirt sich leichter als Glutarsäure. M. Henze[8]).

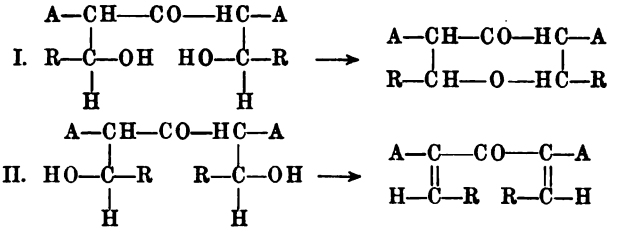
Anhydrid der symmetrischen Acetyltetramethyl-β-oxyglutarsäure. J. Michaelenko[9]). Analog das der Acetyldimethylsäure. S. Reformatzky[10]).

Die Ringschliefsung zu *Hydropyron*körpern hängt nach der Ansicht von P. Petrenko-Kritschenko[11]) ab von dem gegenseitigen Einflufs der Gruppen A und R, die je nach ihrer Natur die Configuration I. (Anziehung) oder die II. (Abstofsung) begünstigen. Erstere führt zum Ring, letztere zu ungesättigten Ketonen:

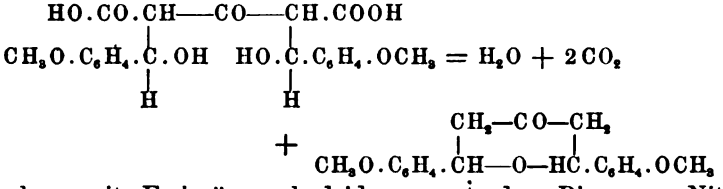
---

[1]) Ber. **31**, 2224—2238. — [2]) Daselbst, S. 2039. — [3]) C. Harries, daselbst, S. 37—47. — [4]) Daselbst, S. 1305. — [5]) Ann. Chem. **302**, 73. — [6]) Compt. rend. **126**, 1423—1426. — [7]) Ber. **31**, 2113. — [8]) Daselbst, S. 3063. — [9]) J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 466. — [10]) Daselbst, S. 453. — [11]) Ber. **31**, 1508—1512; vgl. auch D. Vorländer und F. Wilcke, daselbst, S. 1887.

Digitized by Google

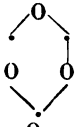


Ringschlüsse traten u. A. auf: Dimethoxydiphenyl*tetrahydropyron* aus Acetondicarbonsäure und *Methylsalicylaldehyd*:

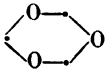


Kochen mit Essigsäureanhydrid sprengt den Ring. p-Nitro-, m-Nitro-, m-Chlorbenzaldehyd geben keine Ringe (I.), sondern ungesättigte Ketone (II.).

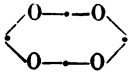
Sprengung der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure, der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure beim Erhitzen (Abspaltung von Kohlensäure). F. Fichter, A. Eggert, A. Bauer [1]).



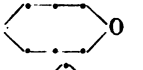
Sprengung des Trioxymethylens mit Salzsäure, Eisessig. G. Grassi und C. Maselli [2]).



Hexachlordimethyltrioxin aus Chloralhydrat und Formaldehyd. A. Pinner [3]).

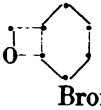


Hexachlordimethyltetroxan aus Chloralhydrat und Formaldehyd; Spaltung durch alkoholisches Ammoniak. Derselbe [4]).



oder

Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure. O. Döbner [5]).



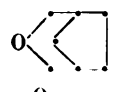
Bromhydrat des Monobromanhydro-o-oxypseudocumylalkohols. K. Auwers und H. van de Rovaart [6]).

Bromhydrat des Mono(und Di-)bromanhydrosaligenins. K. Auwers und G. Büttner [7]).

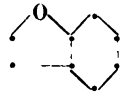
---

[1]) Ber. 31, 1998—2004. — [2]) Gazz. chim. ital. 28, II, 477—500. — [3]) Ber. 31, 1934. — [4]) Daselbst, S. 1930, 1934. — [5]) Daselbst, S. 681. — [6]) Ann. Chem. 302, 106. — [7]) Daselbst, S. 142, 146.

Digitized by Google



Cyklopentan-1-3-dicarbonsäureanhydrid aus den beiden geometrisch isomeren Säuren mit Essigsäureanhydrid. K. Ph. Pospischill[1]).



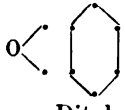
Trioxyhydrocumaron aus Phenylendiäthyl-o-glyoxal und Schwefelsäure. J. Hesse[2]).

Cumarylphenylketon aus Acetyloxybenzolacetophenondibromid. T. Emiliewicz und St. v. Kostanecki[3]).

o-Oxydiphenylessigsäurelacton, Spaltung durch alkoholische Salzsäure, Basen, Ammoniak. Analoges beim Phenyl-p-kresylessigsäurelacton. G. Cramer[4]).

Phenylresorcylessigsäurelactone aus Mandelsäure und Resorcin. Analoges aus Orcin. H. Simonis[5]).

Lacton der aus Chloralhydrat und Orcin entstehenden Säure. J. Th. Herwitt und F. Dixon[6]).

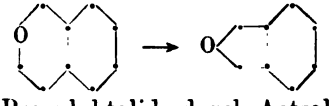


Phtalsäureanhydrid, Phtalidcarbonsäure, Phtalid aus Phtalonsäure. C. Gräbe und F. Trümpy[7]).

Ditolylphtalid, Spaltung durch Alkali. H. Limpricht[8]). Darstellung und Spaltung. Analoges l. c.

Dimethylanilinphtalid aus der Phtaloylsäure mit Ammoniak und Zinkstaub. H. Limpricht[9]).

Dichlormethylenphtalyl aus dem Oxylacton:



Th. Zincke und G. Egly[10]).

Spaltung des Propylphtalids durch Aetzalkalien. P. Gucci[11]).

Dimethoxytrichlormethylphtalid aus Chloral und Dimethoxybenzoësäuremethylester. Spaltungen. P. Fritsch[12]).

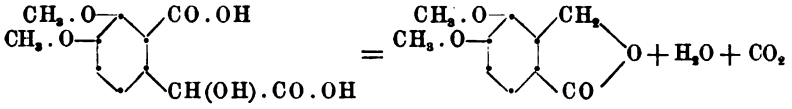
Nitrophtalid aus Nitro-o-cyanbenzylchlorid. — Nitropseudophtalimidin aus Chlornitrotoluylsäureamid. S. Gabriel und W. Landsberger[13]).

Eine Synthese des *Meconins* hat P. Fritzsch[14]) erreicht, indem er die 2-Carboxyl-3-4-dimethoxylmandelsäure erhitzte:

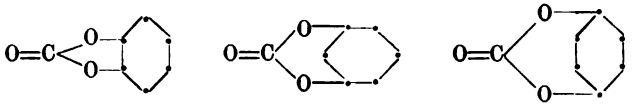
---

[1]) Ber. 31, 1952. — [2]) Daselbst, S. 599. — [3]) Daselbst, S. 697. — [4]) Daselbst, S. 2813—2821. — [5]) Daselbst, S. 2826—2830. — [6]) Chem. Soc. J. 73, 397. — [7]) Ber. 31, S. 371. — [8]) Ann. Chem. 299, 288—315. — [9]) Daselbst 300, 234. — [10]) Daselbst, S. 186. — [11]) Accad. dei Lincei Rend. 1, 215—222. — [12]) Ann. Chem. 301, 356. — [13]) Ber. 31, 2732—2737. — [14]) Ann. Chem. 301, 359.

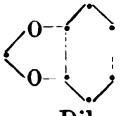
Digitized by Google



Dafs von den *Carbonaten* der drei Dioxybenzole:



nur das *Ortho*derivat monomolekular ist, erklärt A. Einhorn [1]) aus der Baeyer'schen Spannungstheorie unter Zugrundelegung der Annahme von J. U. Nef [2]), dafs die Sauerstoffvalenzen im *normalen* Zustande eine *einander entgegengesetzte* Richtung einnehmen. Vgl. A. Pinner [3]).

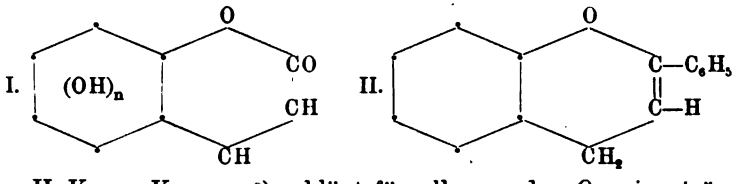


Phenylen-diäthyl-o-glyoxal aus Brenzcatechindinatrium und Dichloracetat. J. Hesse [4]).

Dibrenzcatechinäthan aus Brenzcatechinkalium und Acetylentetrabromid. Spaltung. Ch. Moureu [5]).

Hydrolyse des Glyoxalmonobrenzcatechinaldehyds. Derselbe [6]).

Spaltung des Brenzcatechincarbonates durch Alkohol, primäre und secundäre Basen. A. Einhorn [7]). Betrachtung über die Spannungsverhältnisse [8]).

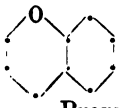


H. Kunz-Krause [9]) schlägt für alle von den *Oxyzimmtsäuren* abgeleiteten nach dem Typus des *Cumarins* zusammengesetzten δ-Lactone, die noch Hydroxylgruppen als solche oder in methylirter Form enthalten, den Gruppennamen *Oxy-Cumarole* (I.) vor. Die hypothetische Verbindung II. die zum *Flavon* in derselben Beziehung steht, wie das *Xanthen* zum *Xanthon*, nennen W. Feuerstein und St. v. Kostanecki [10]) „*Flaven*".

---

[1]) Ann. Chem. 300, 139. — [2]) Daselbst 298, 205. — [3]) Ber. 31, 1937. — [4]) Daselbst, S. 599. — [5]) Compt. rend. 127, 69—71. — [6]) Daselbst, S. 324. — [7]) Ann. Chem. 300, 135—155. — [8]) Daselbst, S. 139. — [9]) Ber. 31, 1189. — [10]) Daselbst, S. 711.

Digitized by Google



Flavon aus Acetoxybenzalacetophenondibromid und Alkali. Spaltung durch Alkali. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki[1]).

Bromflaven aus Bromoxybenzolacetophenon. St. v. Kostanecki und A. Ludwig[2]). Spaltung durch Natriumalkoholat l. c.

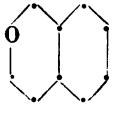
Oxyflavonderivate aus Acetal-, Benzal-, Resacetophenonmonoäthylätherbromid. T. Emiliewicz und St. v. Kostanecki[3]). Spaltungen l. c.

Phenacylidenflavon aus Oxybenzaldiacetophenon. W. Feuerstein u. St. v. Kostanecki[4]). Spaltung mit Natriumalkoholat[5]).

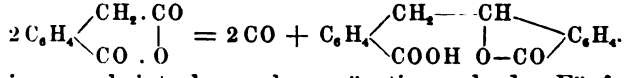
Acetyl-Cumarin aus Salicylaldehyd und Acetessigester. E. Knövenagel[6]).

Cumarincarbonsäure aus Malonsäure und o-Aldehydophenylkohlensäureester. H. Cajar[7]).

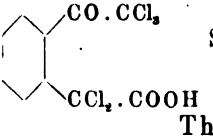
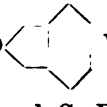
Cumarincarbonsäureester aus Malonester, Salicylaldehyd und Piperidin. E. Knövenagel[8]).



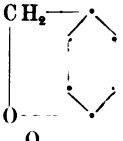
Anhydrid der Homophtalsäure. Giebt unter Kohlenoxydabspaltung Hydrodiphtallactonsäure:



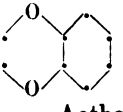
Der Sechserring erscheint demnach ungünstiger als der Fünferring. C. Gräbe und F. Trümpy[9]).

Oxylacton aus der Ketosäure  Spaltung zu  Vgl. oben.

Th. Zincke und G. Egly[10]).



Betrachtungen über die Beständigkeit dieses Systems K. Auwers[11]) s. o. unter „Allgemeines". Repräsentanten dieser Ringcombination[12]).



Brenzcatechinäthoxyläthan aus Phenoloxyacetal. Ch. Moureu[13]).

Aethanbrenzcatechin, -protocatechualdehyd aus den Dioxykörper und Aethylenbromid. Derselbe[14]).

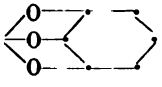
---

[1]) Ber. 31, 1757. — [2]) Daselbst, S. 2951. — [3]) Daselbst, S. 699. — [4]) Daselbst, S. 710. — [5]) Daselbst, S. 715. — [6]) Daselbst, S. 732. — [7]) Daselbst, S. 2809. — [8]) Daselbst, S. 2593. — [9]) Daselbst, S. 376. — [10]) Ann. Chem. 300, 186. — [11]) Daselbst 301, 222—282. — [12]) Daselbst, S. 222—282; 302, 76—137. — [13]) Compt. rend. 126, 1656. — [14]) Daselbst, S. 1426.

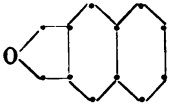
Digitized by Google

Hydrolyse des Aethanbrenzcatechins. Derselbe[1]).

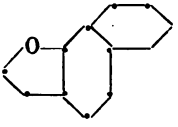
Lacton der o-Oxyphenoxyessigsäure l. c.



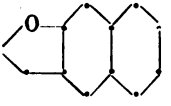
Pyrogallolkohlensäureester aus dem Pyrogalloltrikohlensäureester beim Erhitzen. A. Einhorn und F. Hollandt[2]).



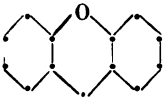
Anhydrid der Phenylnaphtalindicarbonsäure aus Phenylpropiolsäure und Essigsäureanhydrid. A. Michael und J. E. Bucher[3]).



oder



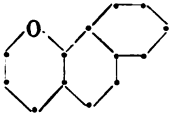
Phenyloxynaphtylessigsäurelacton aus β-Naphtol und Benzaldehydcyanhydrin. Spaltungen. H. Simonis[4]).



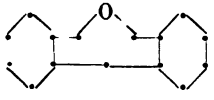
Aus Tetraäthyldiamidodioxydichlortriphenylmethan. R. Gnehm und R. Schüle[5]).

Rhodaminderivate aus Oxydiphenylamin und Phtalsäureanhydrid. A. Piutti und R. Piccoli[6]).

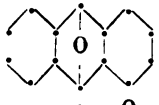
Trioxyfluorondicarbonsäure aus Methylendigallussäure. R. Möhlau und L. Kahl[7]).



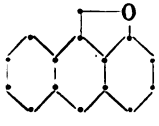
α-Naphtoflavon aus Acetylbenzalacetonaphtoldibromid. St. v. Kostanecki[8]). Analog Dioxymethylenäther.



Anhydrid der Methylendigallussäure. R. Möhlau und L. Kahl[9]).



Tolylmethyloxanthranol, durch Oxydation des Anthranols. H. Limpricht[10]).

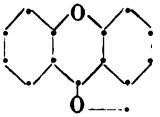


Benzoïngelb aus Benzoïn und Gallussäure. C. Gräbe[11]). Spaltungen mit Salpetersäure, Aetznatron, Nitrobenzol l. c.

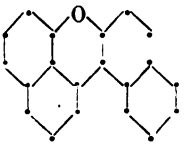
---

[1]) Compt. rend. **127**, 267. — [2]) Ann. Chem. **301**, 108; vgl. Bender, Ber. **13**, 698. — [3]) Amer. Chem. J. **20**, 89—120. — [4]) Ber. **31**, 2821—2826. — [5]) Ann. Chem. **299**, 357. — [6]) Ber. **31**, 1327. — [7]) Daselbst, S. 267. — [8]) Daselbst, S. 706. — [9]) Daselbst, S. 261. — [10]) Ann. Chem. **299**, 290. — [11]) Ber. **31**, 2975.

Digitized by Google



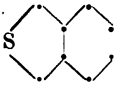
Anhydroproduct der Tetracetylformaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure. R. Möhlau u. L. Kahl[1]).



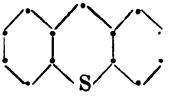
Formaldehydoxynaphtofluoron aus Methylendiresorcin. L. Kahl[2]).

2. Ringglieder: C, S.

Aethylendithiokohlensäureester. Aus Aethylenbromid, Aluminiumbromid und Schwefelkohlenstoff entsteht $AlBr_3 . C_2H_4Br_2 . CS_2$, das durch Wasser zersetzt wird. M. Konowaloff[3]).



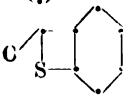
Dithiophtalid aus Cyanbenzylchlorid und Cyanbenzylmercaptan. S. Gabriel und E. Leupold[4]).



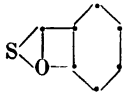
Diphenylmethan-o-sulfon aus Diphenylmethan und Chlorsulfonsäure. A. Lapworth[5]).

3. Ringglieder: C, O, S.

Aus Schwefeldioxyd und ungesättigten Monophenyläthern. W. Solonina[6]).



o-Sulfobenzimid (Isomeres des Saccharins) aus o-Sulfobenzoësäure und Acetonitril. J. A. Mathews[7]).



Benzylsulton aus o-Diazobenzylsulfosäure. Sprengung des Amidobenzylsultons durch salpetrige Säure. W. Marckwald und H. H. Frahne[8]).

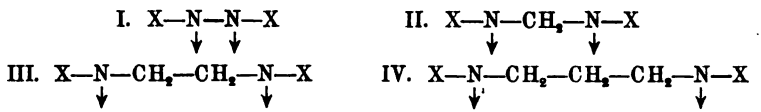
4. Ringglieder: C, N.

Um zu erfahren, ob die relative Entfernung zweier Stickstoffatome die Ringschliefsungen mittelst *Formaldehyds* beeinflufst, wurde letzterer Körper unter analogen Bedingungen mit *Diaminen* der folgenden Typen in Reaction gebracht:

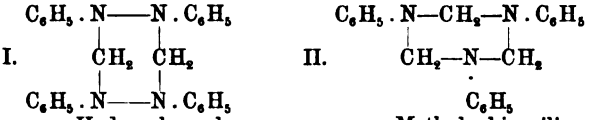
---

[1]) Ber. 31, 269. — [2]) Daselbst, S. 147. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 12—22. — [4]) Ber. 31, 2647. — [5]) Chem. Soc. J. 73, 402—409. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 826. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 648. — [8]) Ber. 31, 1854—1865.

Digitized by Google

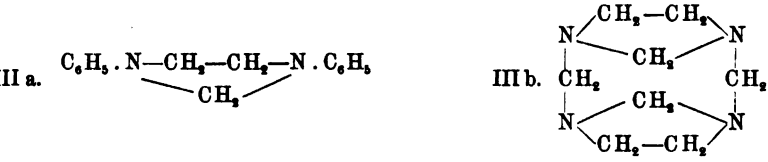


Bei den beiden ersten Körperclassen trat *leicht* Ringschluſs ein, aber nicht zum *Dreier-* und *Vierer*-Ring, sondern unter Polymerisation zu *Sechser*ringen, z. B.:



aus Hydrazobenzol — aus Methylenbisanilin

Der Typus III. lieferte die erwarteten *Fünfer*ringe, als secundäre Basen verwendet wurden (III a), bei Anwendung von *Aethylendiamin* erfolgte *Bi*substitution zum *Fünf-Achter-Ringsystem*:



Der obige Typus IV. konnte *nicht* zum Ringschluſs gebracht werden, auch nicht, als in verschiedener Weise die Methylene durch Carbonyle ersetzt wurden. C. A. Bischoff[1]).

A. Piutti und R. Piccoli[2]) wiesen nach, daſs die von Wirth[3]) beschriebenen Oximidderivate des p-Amidophenols und seiner Aether nicht den gezeichneten Ring enthalten.

Spaltung des Lactimids aus Benzaldehyd und Phenacetursäure mittelst Natronlauge. E. Erlenmeyer jun.[4]).

Diazoacetonitril aus Amidoacetonitrilchlorhydrat und Nitrit. Th. Curtius[5]).

Malonylimid (?) aus Malonsäure und Aethylencyanid. J. A. Mathews[6]).

Die Sprengung des Ringes von *Imiden* zweibasischer Säuren durch holzgeistige Salzsäure zu den *Methyl*estern findet nur statt bei *Maleïn-*, *Bernstein-*, *Monochlorsuccinylanil*, nicht bei Succin*imid*, Succinbenzyl*imid*, Campher*imid*, Phtal*imid* und *Phtalanil*. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[7]).

[1]) Ber. **31**, 3248. — [2]) Daselbst, S. 330—336. — [3]) Arch. Pharm. **233**, 620. — [4]) Ber. **31**, 2239. — [5]) Daselbst, S. 2490. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 648. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 197—201; vgl. Centralbl. 1899, I, 251.

Digitized by Google

Amidocitraconsäureimid oder Imidobrenzweinsäureimid aus Ammoniak und Methyloxalessigester. Analog reagirt der Aethylester. W. Wislicenus und M. Kiesewetter[1]).

Succinimid aus Aethylencyanid und Benzoësäure bezw. Phenylessigsäure oder Phtalsäure. J. A. Mathews[2]).

Monochlorbernsteinsäurephenylimid aus Maleïnanilsäure und Acetylchlorid, daneben Maleïnanil u. a. Analoge aus p-Tolyl- und Naphtylmaleïnaminsäure. E. Giustiniani[3]).

Diamidoimid aus Propantetracarbonsäureäthylester. S. Ruhemann und A. V. Cunnington[4]).

α-Methylpyrrol aus Lävulinsäurealdehyd und Ammoniak. C. Harries[5]).

Methylirte Pyrroline und Pyrrolidin aus Brompropylmethylketon und Ammoniak. R. Hilscher[6]).

Diphenylmethylpyrrolon aus Phenylcarbimid und α-Methyl-β-benzoylpropionsäure. T. Klobb[7]).

Triphenylpyrrol aus Zimmtaldehyd und Phenyltoluidoacetonitril. W. v. Miller und J. Plöchl[8]).

Phenylpyrrolderivate aus Benzalanilin und Enolestern. R. Schiff[9]). Aus Brenztraubensäure l. c.[10]).

Pyrazol aus Acetylen und Diazomethan. H. v. Pechmann[11]).

Pyrazolderivate aus Oxallävulinsäureester. W. Wislicenus und M. Münzesheimer[12]).

Pyrazoline aus Methyläthyl-, Methylpropyl-, Methylhexylketazin, nicht aus Diäthylketazin. Th. Curtius und E. Zinkeisen[13]).

Dimethylpyrazolcarbonamidinnitrat aus Acetylaceton und Amidoguanidinnitrat. J. Thiele und E. Dralle[14]).

Dimethylisopropylpyrazolin aus Isobutyraldol und Hydrazinhydrat. A. Franke[15]).

Dimethylpyrazolharnstoff aus Semicarbazid und Acetylaceton. L. Bouveault[16]).

Pyrazolidonderivat aus Phenylhydrazin und Chloral. H. Brunner und K. Eiermann[17]).

---

[1]) Ber. 31, 195. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 648—668. — [3]) Gazz. chim. ital. 28, II, 189. — [4]) Chem. Soc. J. 73, 1006. — [5]) Ber. 31, 45. — [6]) Daselbst, S. 277—280. — [7]) Bull. soc. chim. 19, 398. — [8]) Ber. 31, 2719. — [9]) Daselbst, S. 1307. — [10]) Daselbst, S. 1310. — [11]) Daselbst, S. 2950. — [12]) Daselbst, S. 625. — [13]) J. pr. Chem. 58, 310. — [14]) Ann. Chem. 302, 294. — [15]) Monatsh. Chem. 19, 524. — [16]) Bull. soc. chim. 19, 77. — [17]) Ber. 31, 1415.

Digitized by Google

Pyrazolderivat aus Phenylhydrazin und Benzalacetonoxalester. R. Schiff[1]).

Phenylbenzylpyrazoloncarbonsäureester aus Benzyloxalessigester und Phenylhydrazin. W. Wislicenus und M. Münzesheimer[2]).

Diphenylmethylpyrazolin aus Phenylacetessigester und Phenylhydrazin. W. Beckh[3]).

Diphenylimidopyrazolin aus Cyanacetophenon und Phenylhydrazin. O. Seidel[4]). Analoges aus Diphenylhydrazin, aus Phenylhydrazin und Dibenzoylacetonitril.

Benzoylpropionsäurephenylhydrazonanhydrid aus den Componenten. R. Fittig[5]) und M. Kugel[6]).

Nitrirte Tartrazine aus Dioxyweinsäure und Nitrophenylhydrazine (Lactazambildung). R. Gnehm und L. Benda[7]).

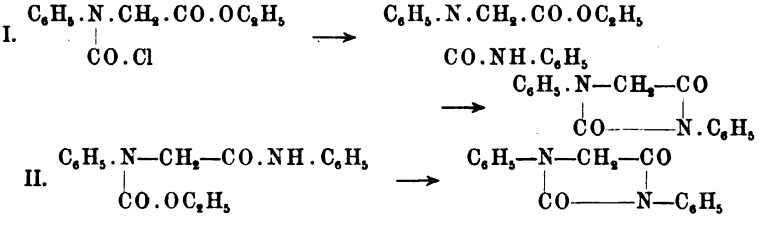
Diphenyltetrahydroglyoxalin aus Aethylendiphenyldiamin und Formaldehyd. Analog das p-Diäthoxyderivat. C. A. Bischoff[8]).

m-Xylylmethylimidazolylmercaptan; -methylimidazolon aus Amidoxylylaceton mit Kaliumrhodanat bezw. -cyanat. H. Ryan[9]).

Aethylthioparabansäure aus Thiosinamindicyanid und verdünnten Säuren. C. Rundqvist[10]).

Dipropyl-, -isopropyl-, -isobutylmonoureïde aus den entsprechenden Butyroinen, Isovaleriansäuren mit Harnstoff. Analoge Derivate mit Thioharnstoffen. A. Basse und H. Klinger[11]).

Diphenylhydantoin bildet sich leichter aus Phenylglycinester und Phosgen I., als aus Natriumphenylglycinanilid II. W. Hentschel[12]):



Amidohydantoin aus Hydrazinoessigester und Kaliumcyanat. Phenylthioamidohydantoin aus Phenylthioamidohydantoinsäure. W. Traube und E. Hoffa[13]).

---

[1]) Ber. 31, 1309. — [2]) Daselbst, S. 556. — [3]) Daselbst, S. 3164. — [4]) J. pr. Chem. 58, 129. — [5]) Ann. Chem. 299, 17. — [6]) Daselbst, S. 53. — [7]) Daselbst, S. 103. — [8]) Ber. 31, 3256. — [9]) Daselbst, S. 2131. — [10]) Arch. Pharm. 236, 445. — [11]) Ber. 31, 1217—1225. — [12]) Ber. 31, 509; vgl. C. A. Bischoff u. A. Hausdörfer, daselbst 25, 2273. — [13]) Ber. 31, 167, 169.

Digitized by Google

Vinylidenoxanilid aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid. Carbanilid und Malonanilid geben so keinen Ring, Succinanilid liefert Succinanil. H. v. Pechmann und W. Schmitz [1]).

Phenylimidodiazoldicarbonsäureester aus Phenylazimid und Acetylendicarbonsäuremethylester. Analoges mit Phenylpropiolsäureester. A. Michael, F. Luehn, H. H. Higbee [2]).

Hydrazodicarbonimid aus Amidobiuret. J. Thiele und E. Uhlfelder [3]).

Triazolderivate aus Säurederivaten des Amidoguanidins und Soda. J. Thiele und W. Manchot [4]). Spaltungen l. c.

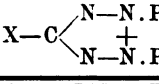
Oxytriazol aus Acetonsemicarbazon und Ameisensäure. O. Widman und A. Cleve [5]).

Oxytriazole aus Semicarbaziden. G. Young u. B. M. Stockwell [6]).

Nitrotriphenyltetrazolderivate durch Oxydation der entsprechenden Formazylverbindungen. E. Wedekind [7]).

p-Phenyltriphenyltetrazoliumchlorid durch Oxydation des Phenylformazylbenzols. Analog ein Bisderivat. E. Wedekind [8]).

In Bezug auf die Fernwirkung von Substituenten auf den Ringschluſs zu Tetrazoliumbasen beobachteten E. Wedekind und L. Stauwe [9]) folgende dynamische Scala:



X	Proc.	X	Proc.
CN	101	$CO.CH_3$ . .	38
C_6H_5 . . .	88	CH_3	32
$CO.OC_2H_5$.	67	CO.OH . .	26
$CO.C_6H_5$.	57	H	20
$N:N.C_6H_5$.	47		

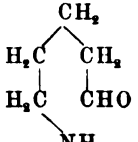
Diese „Oxydationscoëfficienten“ werden in der Weise beleuchtet, daſs das *beweglichste* X (Wasserstoff) die Ringschlieſsung (+) am meisten verhindert, so daſs mit Abnahme der Schwingungsausdehnungen von X die Ringschlieſsungstendenz steigt. Auch

[1]) Ber. 31, 336. — [2]) Amer. Chem. J. 20, 377—395. — [3]) Ann. Chem. 303, 94. — [4]) Daselbst, S. 34. — [5]) Ber. 31, 379. — [6]) Chem. Soc. J. 73, 368. — [7]) Ber. 31, 475. — [8]) Ann. Chem. 300, 247. — [9]) Ber. 31, 1746—1757.

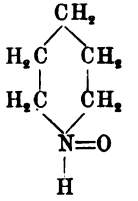
Digitized by Google

der Einfluſs von Substituenten in Ph wurde aufgeklärt, wobei sich unter Anderem ergab, daſs die Nitrogruppe in derselben Reihenfolge: o-, p-, m- günstiger wirkt, wie dies von C. A. Bischoff[1]) für Verkettungen der *Nitroaniline* nachgewiesen war.

E. Maaſs und R. Wolffenstein[2]) discutirten die Tautomerie der *Aminoaldehyde*:



Aminovaleraldehyd

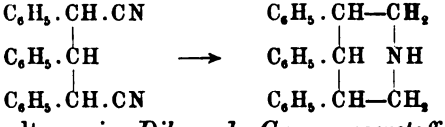


Tautomere Form.

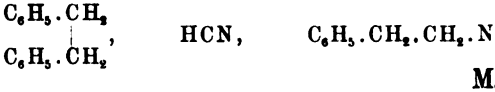
Insbesondere ist das Verhalten zu *Schwefelkohlenstoff* für die Annahme der letzteren Form ausschlaggebend, da hierbei lediglich *Sauerstoff* austritt und kein Wasser. Diese Aldehyde entstehen bekanntlich durch Einwirkung von *Wasserstoffsuperoxyd* auf *Piperidin* und seine Substitutionsproducte.

β-Aethylpiperidin aus β-Aethyl-ε-chloramylamin mit Alkali. A. Günther[3]).

Die Anlagerung von aus Natrium und Alkohol entwickeltem Wasserstoff an das *Triphenylglutarsäurenitril* führt *nicht* zum *Triphenylpiperidin*:



sondern zur Spaltung in *Dibenzyl*, *Cyanwasserstoff* und *Phenyläthylamin*:



M. Henze[4]).

Mechanismus der Dihydropyridinsynthesen aus Acetessigester. E. Knövenagel[5]).

Erweiterung der Hantzsch'schen Synthese: Benzalmalonester und β-Amidocrotonester. E. Knövenagel und A. Fries[6]).

---

[1]) Ber. 30, 2773. — [2]) Daselbst 31, 2691. — [3]) Daselbst, S. 2140. — [4]) Daselbst, S. 3065. — [5]) Daselbst, S. 738—749. — [6]) Daselbst, S. 761.

Digitized by Google

Dioxypicolinsäureester aus Malonester und β-Amidocrotonester [1]).

Acetylirte Dihydropyridine aus Benzalacetylaceton und Amidoacetylaceton; aus Amidoacetylaceton und Benzalacetessigester; aus Benzalacetylaceton und β-Amidocrotonester; aus Amidoacetylaceton und Aethylidenacetylaceton; aus letzterem und Methylamidoacetylaceton. Spaltungen der acetylirten Dihydropyridine durch Alkalien. E. Knövenagel und W. Ruschhaupt [2]).

Spaltung des Dihydrocollidindicarbonsäureesters durch Alkali. O. Cohnheim [3]).

Ammoniumsalz des Hydroäthyldicyanmethyldioxypyridins aus Methyläthylketon, Cyanessigester und Ammoniak. J. Guareschi und E. Grande [4]).

Isaconitsäureester giebt mit Ammoniak ein Pyridinderivat, mit Aethylamin und mit Anilin dagegen erfolgt nicht Ringschluſs, sondern Spaltung. M. Guthzeit und L. Laska [5]).

Dihydroxynicotinsäureester aus Dicyanglutaconsäureester und verdünnter Salzsäure. S. Ruhemann und K. C. Browning [6]).

Dioxydinicotinsäureester aus dem Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters und Schwefelsäure; aus Aethoxymethylenmalonsäureester und Cyanessigester. G. Errera [7]).

Dioxynicotinsäureester aus Acetondicarbonsäureester, Orthoameisensäureester und Ammoniak. Derselbe [8]).

Triphenylpyridin aus Benzaldiacetophenon und Hydroxylamin. F. H. Newmann [9]).

Tetraphenylpyridin aus Dibenzoyldiphenylpropan. H. Carpenter [10]).

Trimethyldiketotetrahydropyridin aus γ-Acetyldimethylacetessigester und Ammoniak. M. Conrad und R. Gast [11]).

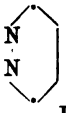
Elektrolytische Aufspaltung des Piperidinringes. F. B. Ahrens [12]). Analog: Nitroso-α-pipecolin, nicht aber Nitrosotetrahydrochinolin. R. Widera [13]).

Spaltung des Aethylpiperidinoxyds zu Aethylen und δ-Amidovaleraldehyd. W. Wernick und R. Wolffenstein [14]).

---

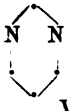
[1]) Ber. 31, 768. — [2]) Daselbst, S. 1025—1033. — [3]) Daselbst, S. 1036. — [4]) Atti R. Accad. Torino 33, 19. — [5]) J. pr. Chem. 58, 403—441. — [6]) Chem. Soc. J. 73, 280. — [7]) Ber. 31, 1241—1246. — [8]) Daselbst, S. 1685. — [9]) Ann. Chem. 302, 240. — [10]) Daselbst, S. 233. — [11]) Ber. 31, 1343. — [12]) Daselbst, S. 2272—2276. — [13]) Daselbst, S. 2276—2279. — [14]) Daselbst, S. 1560.

Digitized by Google



Phenylmethylketotetrahydropyridazincarbonsäure aus Acetessigester und Phenylhydrazidoacetanilid. H. Rupe [1]).

Phenylmethyldihydropyridazin aus Lävulinsäurealdehyd und Phenylhydrazin. C. Harries [2]).



Benzalmethyloxypyrimidinhydrazin aus Benzalamidoguanidin und Acetessigester. J. Thiele und R. Bihan [3]).

Vergebliche Versuche, diesen Ringschluſs mittelst Formaldehyd und Trimethylen-di-p-tolyldiamin, bezw. Malonylphenetidid oder Diamidoaceton zu erreichen. C. A. Bischoff [4]).

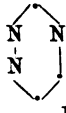
Molekulargewichtsbestimmung des Lactimids. G. M. Richardson und M. Adams [5]).

Diphenyldiacihexahydropiazin aus Phenylhydrazidoacetamid und Natriumalkoholat. H. Rupe [6]).

Der Ringschluſs zum Piperazinderivat tritt nicht ein bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Brompropionylamidoazobenzol. C. A. Bischoff [7]).

Triphenyltetrahydropyrazin aus Aethylenphenyldiamin und Benzoïn. S. Gabriel und G. Eschenbach [8]).

Dibenzolsulfopiperazid aus Dibenzolsulfoäthylendiamid, Natriumhydroxyd und Aethylenbromid. W. Marckwald und A. v. Droste-Hülshoff [9]).



Dihydrodioxymethylthiazin aus Carbonamidhydrazopropionsäurenitril und Salzsäure. J. Thiele und J. Bailey [10]).

Diphenyldiketotetrahydrotriazin aus Phosgen und Phenylhydrazidoacetanilid. H. Rupe [11]).

Diphenylamidotriazin aus Amidoguanidinnitrat und Benzil. J. Thiele und R. Bihan [12]).

Trimere Modification des Formaldoxims. W. R. Dunstan und A. L. Bossi [13]).

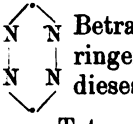
---

[1]) Ann. Chem. **301**, 63. — [2]) Ber. **31**, 45. — [3]) Ann. Chem. **302**, 307. — [4]) Ber. **31**, 3257. — [5]) Amer. Chem. J. **20**, 129—133. — [6]) Ann. Chem. **301**, 68. — [7]) Ber. **31**, 2847. — [8]) Daselbst, S. 1582. — [9]) Daselbst, S. 3261. — [10]) Ann. Chem. **303**, 81. — [11]) Daselbst **301**, 69. — [12]) Daselbst **302**, 309. — [13]) Chem. Soc. J. **73**, 353—361.

Digitized by Google

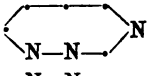
Trimethylentrianilin, -tri-p-toluidin aus Methylendianilin (-toluidin) mit Formaldehyd. C. A. Bischoff[1]).

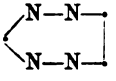
Mechanismus der Umsetzung von Diphenaminverbindungen der aliphatischen Aldehyde mit Aldehyden. A. Eibner[2]).

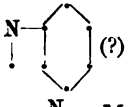

Betrachtungen über die geringere Begünstigung, welche zeigt. E. Wedekind[3]). dieses System im Gegensatz zu N—N

Tetrazine aus Hydrazin und Thiamiden. A. Junghahn[4]).

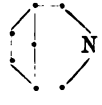
Dimethylentetraphenyltetrazin aus Hydrazobenzol und Formaldehyd. C. A. Bischoff[5]).


Aus Acetonylaceton und Amidoguanidinchlorhydrat. J. Thiele und E. Dralle[6]).


Aus Phosgen und Phenylhydrazidoacetphenylhydrazin. H. Rupe[7]). Vgl. hierzu E. Fischer[8]).

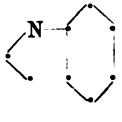

Anhydrid des Amidobenzaldehyds aus o-Amidobenzaldehyd und Nitromethan. Th. Posner[9]).

Methyläthylenpiperidin aus dem Product der Einwirkung von Formaldehyd auf Methylpipecolin. Zinn und Salzsäure spaltet den Viererring. A. Ladenburg[10]); vgl. A. Lipp[11]).


Cyklopenten-1-3-dicarbonsäureimid aus dem Diamid beim Schmelzen. K. Th. Pospischill[12]).

Sprengung des Dibenzaltropinons zu Benzaltropinonsäure bei der Oxydation. R. Willstätter[13]).

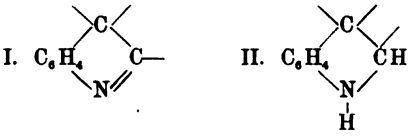
Imid aus Acetonbrenztraubensäureanhydrid. O. Döbner[14]).


„*Indolenine*“ (I.) wünscht G. Plancher[15]) die aus *Phenylhydrazonen* und *Aldehyden* oder *Ketonen* entstehenden *Basen* genannt, da sie zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als die *Indoline* (II.):

---

[1]) Ber. 31, 3251. — [2]) Ann. Chem. 302, 342. — [3]) Daselbst 300, 248. — [4]) Ber. 31, 312. — [5]) Daselbst, S. 3250. — [6]) Ann. Chem. 302, 297. — [7]) Daselbst 301, 87. — [8]) Daselbst, S. 282. — [9]) Ber. 31, 656. — [10]) Daselbst, S. 289. — [11]) Daselbst, S. 589. — [12]) Daselbst, S. 1957. — [13]) Daselbst, S. 1587—1592. — [14]) Daselbst, S. 685. — [15]) Chemikerzeit. 22, 37.

Digitized by Google



Reduction des Dihydro-α-methylindols zu o-Propylanilin. A. Piccinini und G. Camozzi [1]).

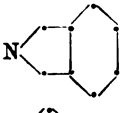
Benzylindolcarbonsäureester aus Benzylbrenztraubensäurehydrazon. W. Wislicenus und M. Münzesheimer [2]).

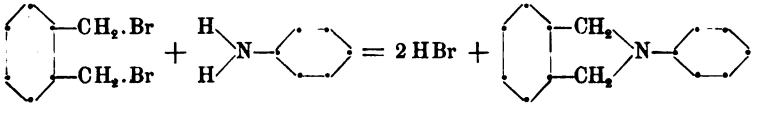
p-Methyloxindol aus o-Nitro-m-tolylessigsäure. A. Reifsert [3]).

Indoxylderivate aus Anilido(toluido etc.)malonester beim Erhitzen. R. Blank [4]).

Indoxylsäureester aus Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester. D. Vorländer und R. v. Schilling [5]).

Indolderivat aus Methylketol und Jodmethyl. Der Nachweis, dafs hier kein Chinolinkörper vorliegt, ist von K. Brunner [6]) durch die Synthese aus Methylisopropylmethylphenylhydrazon erbracht.

 *o-Xylylenbromid* schliefst mit *Anilin* den Ring:

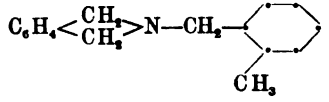


ebenso mit *m-* und *p-Toluidin*, nicht aber mit *o-Toluidin* und jenem *Xylidin* und *Pseudocumidin*, die *orthoständige* Methyle enthalten. Ebenso tritt Ringschliefsung mit *para-*, aber nicht mit *ortho-Anisidin* ein. Letzteres substituirt sogar nur *ein* Bromatom, während die anderen nicht zum Ringschlufs geeigneten Basen wenigstens *beide* Brome ersetzen. Ebenso verhält sich erschwerend *α-Naphtylamin*. Glatter Ringschlufs erfolgt endlich auch mittelst *Benzylamin*. Diese Verhältnisse werden auf sterische Hinderungen zurückgeführt [7]). Die *Ringschliefsung* mittelst o-Xylylenbromid *bleibt* auch *aus*, wenn die *ortho*-Stellung durch NO_2 oder COOH besetzt ist; sie tritt ein, wenn Cl, Br, NO_2, COOH in m- oder p-Stelle sich befanden [8]). Der Ringschlufs bleibt ferner aus bei

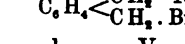
[1]) Gazz. chim. ital. **28**, II, 91. — [2]) Ber. **31**, 555. — [3]) Daselbst, S. 393. — [4]) Daselbst, S. 1812—1817. — [5]) Ann. Chem. **301**, 349. — [6]) Ber. **31**, 618. — [7]) M. Scholtz (vgl. A. Partheil u. Th. Schumacher): Ber. **31**, 414—431, 591. — [8]) M. Scholtz, daselbst, S. 627.

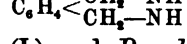
Digitized by Google

o-Chlor- und *o-Brom*anilin und bei *α-Naphtylamin*. Der zweite Benzolkern wirkt also hier ebenso wie bei der Esterificirung der Naphtoësäure in sterischer Hinsicht *hindernd* wie ein *Ortho*substituent. *o-Tolubenzylamin* gestattet den Ringschluſs:

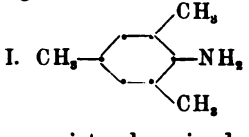


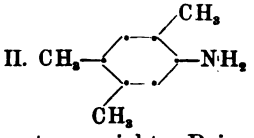
Von den Basen, die statt des Ringschlusses, je nach den Versuchsbedingungen, Mono- oder Disubstitute liefern:





wurden noch zum Vergleich *Mesidin* (I.) und *Pseudocumidin* (II.) herangezogen:





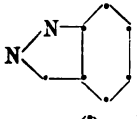
Letzteres reagirt schon in der Kälte, ersteres nicht. Beim Kochen findet anderweitige Zersetzung statt [1]).

Sprengung der o-Xylylen-diisobutylammoniumbromide durch Ammoniak. M. Scholtz [2]).

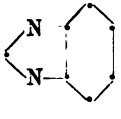
Phtalimidin aus o-Cyanbenzylamin. S. Gabriel u. W. Landsberger [3]).

Bisbrom-m-Opindolon aus Bromopiansäureamid und Phosphoroxychlorid. A. Bistrzycki und E. Fink [4]).

Aethoxymethylphtalimid spaltet mit Säuren *Formaldehyd* ab [5]):



Oxydation der Iz-Amidoindazole zu Benzazimiden. E. Bamberger und A. v. Goldberger [6]).

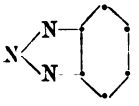


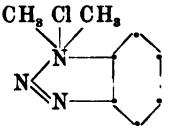
m-Nitrobenzenyl-p-nitro-o-amidophenylanilin aus Nitrobenzoylchlorid und p-Nitro-o-amidophenylanilin. F. Muttelet [7]). Amidoamidin aus Benzoyldinitranilin l. c. [8]). Analoge [9]).

---

[1]) Ber. 31, 1154—1158. — [2]) Daselbst, S. 1701. — [3]) Daselbst, S. 2738. — [4]) Daselbst, S. 930. — [5]) F. Sachs, daselbst, S. 1227. — [6]) Daselbst, S. 2636. — [7]) Bull. soc. chim. 19, 518. — [8]) Daselbst, S. 519. — [9]) Ann. chim. phys. 14, 391—432.

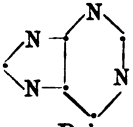
Digitized by Google

I. 

II. 

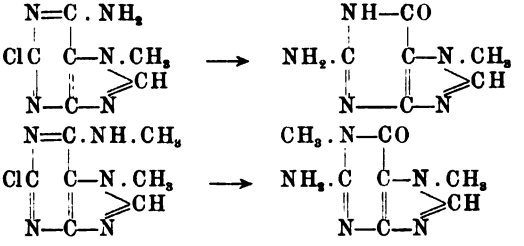
Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydrat (I.) aus Amidotrinitromethyldiphenylamin und salpetriger Säure. R. Nietzki u. A. Raillard [1]).

„*Azammoniumverbindungen*" nennen R. Nietzki und A. Raillard [2]) die quaternären Alkylderivate der *Benzolazimide* (II.).

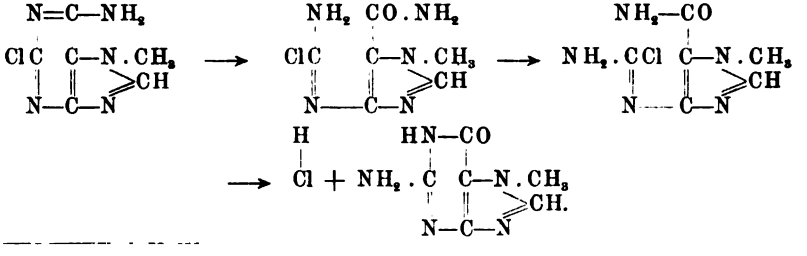


Sprengung des Caffeïncarbonsäureamids durch Alkali. A. Einhorn und E. Baumeister [3]).

Bei manchen Reactionen der Purinverbindungen finden nicht einfache Substitutionen statt, so wird z. B. bei der Vertauschung des Chloratoms in der Stelle 2 mit Hydroxyl bezw. Sauerstoff der letztere in die Stelle 6 verschoben:

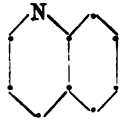


Es sieht das so aus, als ob ein *Platzwechsel* mit der *Amino*gruppe stattgefunden hätte. E. Fischer [4]) erklärt diese Erscheinung jedoch anders und zwar in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dafs diejenigen Purinkörper, welche keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten (Caffeïn und Tetramethylharnsäure) von wässerigem Alkali leichter aufgespalten werden. Man hätte sich dann in den beiden obigen Fällen den Procefs durch folgende Zwischenproducte hindurchgehend zu denken:



[1]) Ber. 31, 1462. — [2]) Daselbst, S. 1460. — [3]) Daselbst, S. 1138. — [4]) Daselbst, S. 542.

Digitized by Google



Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin aus m-Phenylendiamin und Acetessigester. H. Byvanck[1]).

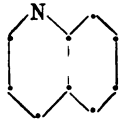
Acetaminonitrophenylchinolin aus Nitrophenylacetaminozimmtsäurenitril. R. Pschorr[2]). Aminochinolin aus Zimmtsäurenitril und dessen Acetylverbindung[3]).

Chinaldinderivate aus Brenztraubensäure, Formaldehyd und Anilin (p-Phenetidin, β-Naphtylamin). O. Döbner[4]).

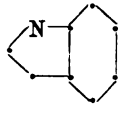
Trioxychinaldincarbonsäureester aus Malonester und β-Amidocrotonester. E. Knövenagel und A. Fries[5]).

Amido-Oxylepidin aus m-Phenylendiamin und Acetessigester. F. Besthorn und H. Byvanck[6]).

α-Benzyl-β-phenylcinchoninsäure aus Isatinsäure und Dibenzylketon. Chinaldincarbonsäure aus Isatinsäure und Acetondicarbonsäure. Analoges mit Lävulinsäure, mit p-Methylisatinsäure und Acetessigester. C. Engelhard[7]).

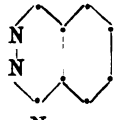


aus

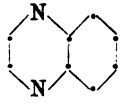


Nach G. Plancher[8]) führt die Methylirung der Indole *nicht* zu Chinolinderivaten (Ringerweiterung). Vergl. K. Brunner[9]).

Vergebliche Versuche, die Brückenbindung durch Zersetzung des Piperidoacetaldehyds zu erreichen. R. Störmer[10]).



Bromopiozon aus Bromopiansäure und Hydrazin. A. Bistrzycki und E. Fynn[11]).



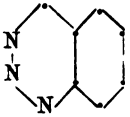
Phenylstilbophenazoniumderivate aus Benzil (Nitrobenzil) und o-Aminodiphenylamin bezw. Nitrophenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann und C. Natcheff[12]).

Diphenylchinoxalin aus Benzil und o-Phenylendiaminchlorhydrat. Th. Wolff[13]).

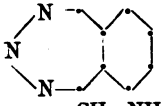
---

[1]) Ber. 31, 2143. — [2]) Daselbst, S. 1291. — [3]) Daselbst, S. 1297. — [4]) Daselbst, S. 694. — [5]) Daselbst, S. 773. — [6]) Daselbst, S. 797. — [7]) J. pr. Chem. 57, 467—484. — [8]) Ber. 31, 1488. — [9]) Monatsh. Chem. 17, 253; vgl. Gazz. chim. ital. 28, II, 338—405. — [10]) Ber. 31, 2541. — [11]) Daselbst, S. 925. — [12]) Daselbst, S. 2426. — [13]) J. pr. Chem. 57, 546; vgl. O. Fischer, Ber. 24, 720.

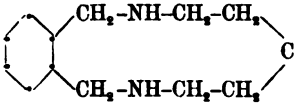
Digitized by Google



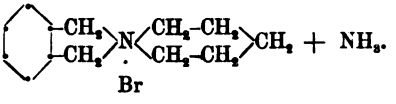
Benzazimide aus Iz-Amidoindazolen. E. Bamberger und A. v. Goldberger[1]).



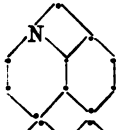
Aus Phosgen und α-Orthoamidobenzoylphenylhydrazin. H. Rupe[2]).



aus

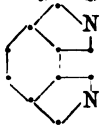


Diese eigenartige Ringbildung hat M. Scholtz[3]) beobachtet, als er Ammoniak auf das *Orthoxylylenpiperidoniumbromid* bei 200° einwirken liefs.

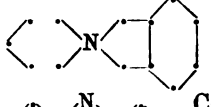


Glauconinsäure aus Hydroglauconinsäure. O. Döbner[4]).

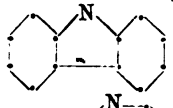
p-Euchronsäurediimid aus dem Dinatriumsalz der Mellithsäure mit Acetonitril. J. A. Mathews[5]).



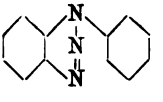
o-Euchronsäurediimid aus Mellithsäure und Acetonitril. Derselbe[6]).



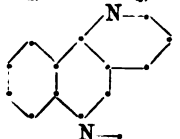
Xylylenpiperidoniumbromid aus o-Xylylenbromid und Piperidin. M. Scholtz[7]). Spaltung durch Piperidin l. c.

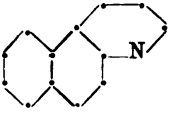


Carbazolderivate aus Azimidokörpern:

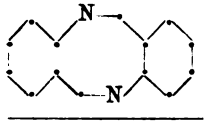


F. Ullmann[8]).





Ueber die inneren Bindungen in den beiden Naphtochinolinen s. A. Claus[9]).



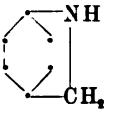
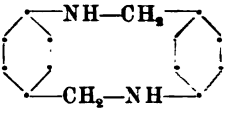
Anhydrid des Amidobenzaldehyds aus o-Amidobenzaldehyd und Nitromethan. Th. Posner[10]).

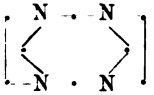
---

[1]) Ber. 31, 2637. — [2]) Ann. Chem. 301, 93. — [3]) Ber. 31, 1703. — [4]) Daselbst, S. 689. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 648. — [6]) Daselbst. — [7]) Ber. 31, 418. — [8]) Daselbst, S. 1637. — [9]) J. pr. Chem. 57, 85—94. — [10]) Ber. 31, 661.

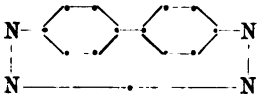
Digitized by Google

Die Elektrosynthese des *Anhydro-p-amidobenzylalkohols* (III.) erzielte W. Löb[1]) durch die elektrolytische Reduction von *Nitrobenzol* (I.) bei Zusatz von Formaldehyd (II.):

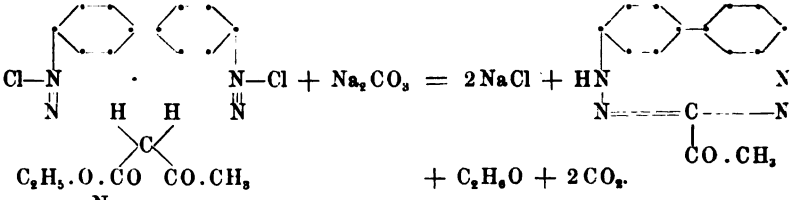
I. $NO_2.C_6H_5$. II. CH_2O. III.  oder 



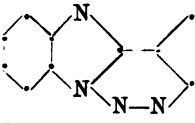
Diäthylentetramethylentetramin aus Aethylendiamin und Formaldehyd. C. A. Bischoff[2]).



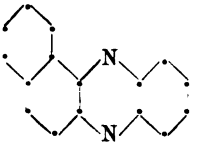
Cykloformazylketon entsteht aus Acetessigester und diazotirtem Benzidin, wofür E. Wedekind[3]) folgende Gleichung aufstellt:



Paramid aus Mellithsäure und Acetonitril. J. A. Mathews[4]).



Azimide der Benzimidazole aus o-Amidobenzimidazolen und salpetriger Säure. Die gröfsere Beständigkeit der Sechserringe gegenüber den Fünferringen wird auf die Spannungsverhältnisse im Sinne der Baeyer'schen Spannungstheorie zurückgeführt. St. v. Niementowski[5]). Spaltung durch Schwefelsäure l. c.

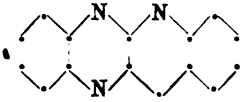


Azoniumverbindungen aus Acetoamino-β-naphtochinon und Nitrophenylenphenyl-o-diamin. F. Kehrmann und H. Jacob[6]). Analoges mittelst β-Naphtochinon. F. Kehrmann u. A. Levy[7]).

Acetaminonaphtophenazin aus Acetaminonaphtochinon und o-Phenylendiaminchlorhydrat. F. Kehrmann u. F. Zimmerli[8]).

[1]) Ber. 31, 2037. — [2]) Daselbst, S. 3255. — [3]) Ann. Chem. 300, 249. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 648. — [5]) Ber. 31, 315. — [6]) Daselbst, S. 3087. — [7]) Daselbst, S. 3097. — [8]) Daselbst, S. 2407, 2411, 2415.

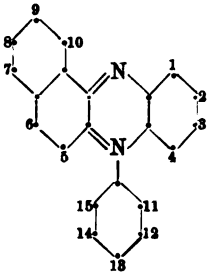
Digitized by Google



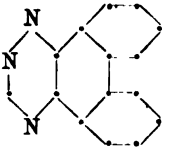
(?) β-Naphtindophenazin aus β-Naphtisatin und o-Phenylendiamin. O. Hinsberg und A. Simcoff[1]).

F. Kehrmann, F. Rademacher und O. Feder[2]) benutzen folgendes *Ziffernschema* für das *Phenylnaphtophenazonium* (I):

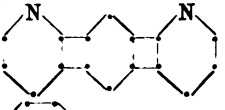
I.



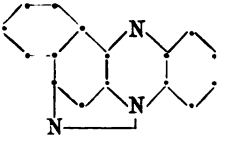
II.



Amidophenantriazin (II.) aus Phenanthrenchinon und Amidoguanidinnitrat. J. Thiele und R. Bihan[3]).



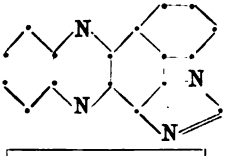
Verbindung, die aus Chloranil und Pyridin entsteht. H. Imbert[4]).



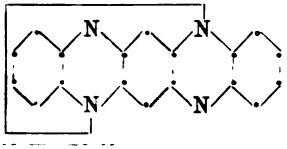
Phenylrosindulin aus Phenylnaphtophenazoniumsulfosäure mit Anilin. F. Kehrmann und C. Locher[5]).

Anhydrid aus Nitrorosindulinchlorid. F. Kehrmann, F. Rademacher und O. Feder[6]).

Sprengung des Phenylrosindulins durch Brommethyl. O. Fischer und E. Hepp[7]).



Dimethylimidazolonnaphtophenazin aus Methylaminoacetaminonaphtochinon- und o-Phenylendiaminchlorhydrat. F. Kehrmann und F. Zimmerli[8]). Analog das Phenylmethylimidazolderivat[9]).



Begründung dieser Brückenbindung für ein isomeres Diphenylfluorindin. F. Kehrmann und A. Duret[10]).

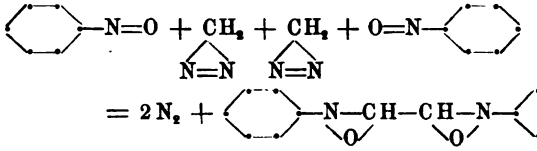
[1]) Ber. 31, 253. — [2]) Daselbst, S. 3078. — [3]) Ann. Chem. 302, 310. — [4]) Bull. soc. chim. 19, 1008. — [5]) Ber. 31, 2431. — [6]) Daselbst, S. 3079. — [7]) Daselbst, S. 305. — [8]) Daselbst, S. 2409. — [9]) Daselbst, S. 2410. — [10]) Daselbst, S. 2442—2444.

Digitized by Google

5. Ringglieder: C, O, N.

Tetraalkyldiamido-glyoxim-N-phenyläther aus Diazomethan und aromatischen Nitrosobasen. H. v. Pechmann und W. Schmitz[1]). Sprengung des Ringes durch Mineralsäuren l. c.

Glyoximäther aus Nitrophenol und Diazomethan. H. v. Pechmann und E. Seel[2]). Spaltung durch Phenylhydrazin l. c.

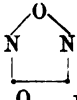


Die Umsetzung von *Diazomethan* mit aromatischen *Nitrosokörpern* führt nach H. v. Pechmann und A. Nold[3]) normal zur Bildung von *N-Glyoximäthern*, auch wenn *zwei* Orthosubstituenten vorhanden sind, sie wird dagegen erschwert oder ganz verhindert bei gewissen Trisubstituenten, nämlich wenn die orthoständigen Wasserstoffatome durch *Methyl* und gleichzeitig der *Para-Wasserstoff* durch *Methyl* oder die *Dimethylamido*gruppe vertreten ist.

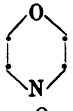
Diketonderivate aus α-Oxysäurephenylurethanen. E. Lambling[4]).

oder

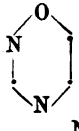
Brompropylenpseudoharnstoff aus Dibrompropylamin und Kaliumcyanat. E. Schmidt[5]).



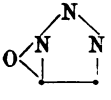
Methylfurazancarbonsäureamid aus Methylglyoximcarbonsäureamid und Ammoniak. C. Erbstein[6]).



Darstellungsvorschrift für Morpholin aus Diäthanolamin. L. Knorr[7]). Methyl(-Aethyl)morpholin analog. Beständigkeit des Morpholinringes.



Phenyläthenylamidoximfumaresteresoanhydrid aus Chlorfumarester und Phenyläthenylamidoxim. C. Wolf[8]).

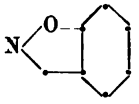


Dimethylphenyloxypyrrodiazol durch Oxydation von Diacetylhydrazoxim. G. Ponzio[9]).

---

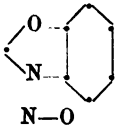
[1]) Ber. 31, 293. — [2]) Daselbst, S. 297. — [3]) Daselbst, S. 557. — [4]) Compt. rend. 127, 188—190. — [5]) Arch. Pharm. 236, 441—458. — [6]) Daselbst, S. 150—153. — [7]) Ann. Chem. 301, 2. — [8]) Ber. 31, 2112. — [9]) J. pr. Chem. 57, 201.

Digitized by Google

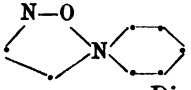


Benzoyl-o-oxyphenylurethan bei der Benzoylirung des Oxyphenylurethans. J. H. Ransom[1]).

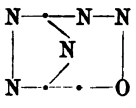
Chlor(Brom)oxazolid aus Phenylhydrazin und Chlor(Brom)-Acetylphenol. A. Claus[2]).



Oxytoluoxazolderivate aus Amidoorcin und Benzoylchlorid, bezw. den Acetyl-, Formylverbindungen. F. Henrich[3]).

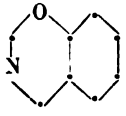


Inneres Anhydrid des Piperidoacetaldoxims. R. Störmer[4]).



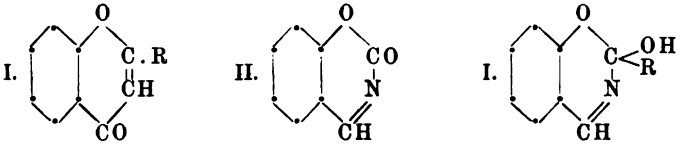
Diazotriazolcarbonsäure aus Amidotriazolcarbonsäure und salpetriger Säure. J. Thiele u. W. Manchot[5]). Diazotriazolcarbonsäure, Sprengung mit Schwefelsäure zu Oxytriazolcarbonsäure. W. Manchot[6]).

Oxim aus Phtalonsäure und Hydroxylamin. C. Gräbe und F. Trümpy[7]).

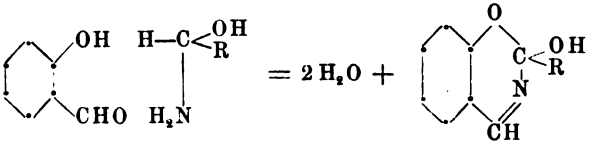


Cumarazine aus Salicylaldehyd und Form-, Acet-, Benzamid. F. Cebrian[8]). Spaltungen mittelst Alkali l. c.

Der dem *Flavon* (I.) analog gebaute Ring II.:



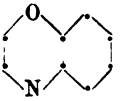
wird von F. Cebrian[9]) als *Cumarazon* bezeichnet. Gelbe Derivate desselben, die *Cumarazine* (III.), entstehen bei der Condensation von Salicylaldehyd mit *Säureamiden*:



---

[1]) Ber. **31**, 1062. — [2]) D. R.-P. Nr. 96659. — [3]) Monatsh. Chem. **19**, 483. — [4]) Ber. **31**, 2543. — [5]) Ann. Chem. **303**, 54. — [6]) Ber. **31**, 2445. — [7]) Daselbst, S. 373. — [8]) Daselbst, S. 1593. — [9]) Daselbst, S. 1595.

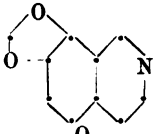
Digitized by Google



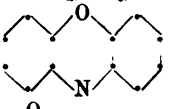
Methylphenmorpholin aus o-Nitrophenacetol bei der Reduction. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]).

Methyl-Chlorphenmorpholin aus Chlornitrophenacetol. R. Störmer und M. Franke[2]).

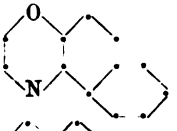
Spaltung des Methylketobenzmorpholins durch Salzsäure. H. L. Wheeler und B. Barnes[3]).



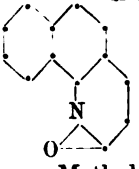
Hydrocotarnin aus Cotarnin durch elektrolytische Reduction. E. Bandow und R. Wolffenstein[4]).



Aethylphenoxazinchinon durch Oxydation des Aethylamido-o-phenols. E. Diepolder[5]).

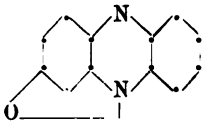


Methylnaphtomorpholin aus α-Nitro-β-naphtoacetol. R. Störmer und M. Franke[6]).

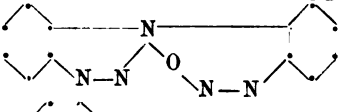


Methyl-α-chinolon des Naphtochinolins aus α-Naphtochinolinalkylaten bei der Oxydation. A. Claus und P. Imhoff[7]).

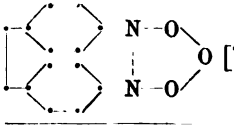
Methyl-β-naphtochinolon und Analoge aus Alkylidenchinoliniumbasen bei der Oxydation. A. Claus und H. Besseler[8]).



Aposafranonderivate aus Tetroxychinon und Phenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann und A. Duret[9]). Sprengung der Alkylrosindone durch Phosphortrichlorid. O. Fischer und E. Hepp[10]).



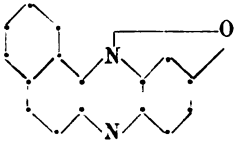
Anhydrid aus Diamidodinitromethyldiphenylamin und salpetriger Säure. R. Nietzki und A. Raillard[11]).



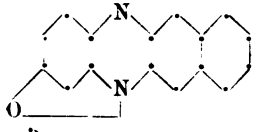
Aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure. C. Ris und C. Simon[12]).

[1]) D. R.-P. Nr. 97242. — [2]) Ber. 31, 758. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 555. — [4]) Ber. 31, 1577. — [5]) Daselbst, S. 496. — [6]) Daselbst, S. 754. — [7]) J. pr. Chem. 57, 68—84. — [8]) Daselbst, S. 49—67. — [9]) Ber. 31, 2437—2440. — [10]) Daselbst, S. 2477. — [11]) Daselbst, S. 1463. — [12]) Daselbst, S. 355.

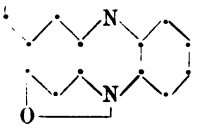
Digitized by Google



Isorosindonderivat aus Acetylisorosindulin und Dimethylamin. F. Kehrmann und A. Levy [1]). Analoges l. c. [2]).

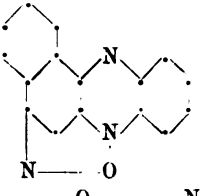


Rosindonderivate aus Nitrosophenol und Methyl-, Benzylnaphtylamin; aus Nitrophenol und Dinaphtylamin. O. Fischer und E. Hepp [3]).

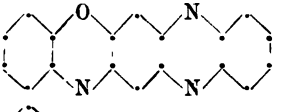


Rosindon aus Phenylnaphtophenazoniumsulfosäure. F. Kehrmann und C. Locher [4]).

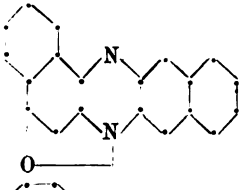
Methyläther des Oxyrosindons aus Isorosindonjodmethylat. O. Fischer und E. Hepp [5]). Analog Chloraposafranon [6]).



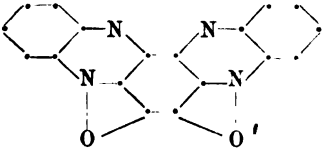
Oxaminophenylnaphtophenazoniumanhydrid aus Phenylnaphtophenazoniumsulfosäure und Hydroxylamin. F. Kehrmann und C. Locher [7]).



Aethyltriphenazinoxazin aus Aethylphenoxazin-o-chinon und o-Phenylendiamin. E. Diepolder [8]).



m-s-Aethyldinaphtoaposafranon aus dem entsprechenden Aethyldinaphtophenylaposafranin. O. Fischer und E. Hepp [9]).



Diindon aus Rhodizonsäure und Phenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann und A. Duret [10]).

---

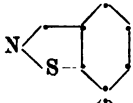
[1]) Ber. 31, 3098. — [2]) Daselbst, S. 3102 ff. — [3]) Daselbst, S. 2480—2482. — [4]) Daselbst, S. 2429. — [5]) Daselbst, S. 300. — [6]) Daselbst, S. 302; vgl. S. 305 ff. — [7]) Daselbst, S. 2433. — [8]) Daselbst, S. 499. — [9]) Daselbst, S. 2488. — [10]) Daselbst, S. 2440.

Digitized by Google

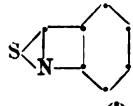
6. Ringglieder: C, S, N.

Phenylsenfölglycolid aus Phenylthiourethanacetamid. N. Rizzo[1]).

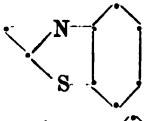
Spaltung der μ-Mercaptothiazoline durch Salzsäure. S. Gabriel und E. Leupold[2]).



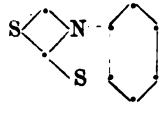
Imid aus Benzanilidosulfosäure. M. D. Sohon[3]). Sulfimid aus p-Methoxytoluolsulfosäure. P. R. Moale[4]).



Sprengung des Benzisothiazols durch Hydrazin und Phenylhydrazin. S. Gabriel und E. Leupold[5]).

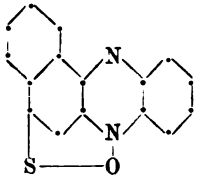


Iso-μ-methylbenzothiazol. Constitutionsbegründung. R. Möhlau und V. Klopfer[6]).

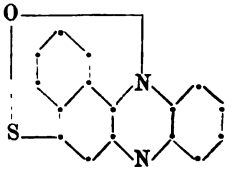


Aus Dimethylanilin und Schwefel. Dieselben[7]).

7. Ringglieder: C, O, S, N.



und



Anhydrophenylnaphtophenazoniumsulfosäure. — Sprengung durch Alkali, Methylamin, Anilin, Acetyl-p-phenylendiamin, Hydroxylamin, Benzolsulfinsäure. F. Kehrmann und C. Locher[8]).

8. Ringglieder: C, Me.

Dicarbonylchloropalladit.

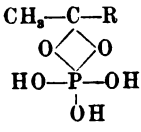
Sesquicarbonylchloropalladit aus Palladiumchlorür und Kohlenoxyd. E. Finck[9]).

---

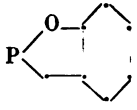
[1]) Gazz. chim. ital. 28, I, 356. — [2]) Ber. 31, 2837. — [3]) Amer. Chem. J. 20, 257—278. — [4]) Daselbst, S. 288—298. — [5]) Ber. 31, 2185—2187. — [6]) Daselbst, S. 3166. — [7]) Daselbst, S. 3165. — [8]) Daselbst, S. 2429—2437. — [9]) Compt. rend. 126, 646.

Digitized by Google

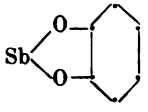
9. **Ringglieder: C, O, X.**



[?] „Doppelverbindungen“ der *Orthophosphorsäure* mit *aromatischen Ketonen* haben A. Klages und P. Allendorff[1]) dargestellt. Die Reaction *bleibt aus* beim *Acetomesitylen*, *Diacetomesitylen*, *Aceto*durol, *Diaceto*durol und *Acetoiso*durol. Alle diese enthalten die Acetylgruppe zwischen *zwei* Orthomethylen. Der räumliche Einfluſs äuſsert sich hier also ebenso wie bei der Oxim- und Hydrazonbildung.

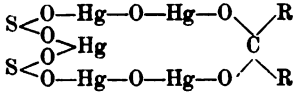


Dimethylphosphorbetaïn und dessen Carbonsäure aus Xylylphosphin. Fr. Conen[2]).

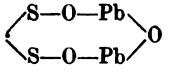


Salze des Antimonylbrenzcatechins und analoger Hydroxybenzole: Nur die mit *ortho*ständigen Hydroxylgruppen ausgestatteten Phenole liefern solche Körper. H. Causse[3]).

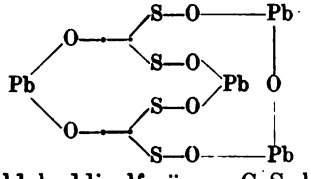
10. **Ringglieder: C, O, S, Me.**



Aus Fettketonen und Quecksilbersulfat. G. Denigès[4]).

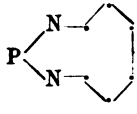


oder



Basisches Bleisalz der Acetaldehyddisulfosäure. G. Schröter[5]).

11. **Ringglieder: C, N, P.**



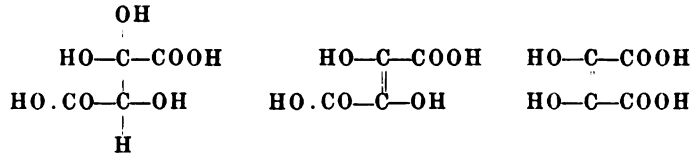
p-Thiophenoxylphenphosphazin aus o-Phenylendiamin und Monophenoxylsulfophosphordichlorid. W. Autenrieth und O. Hildebrand[6]).

2. Umlagerungen.

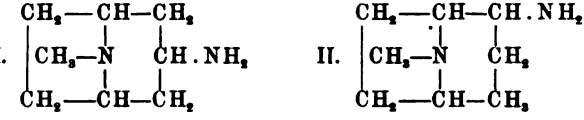
Die Ansicht H. J. H. Fenton's[7]), daſs die Oxydation der *Weinsäure* zu Dihydroxy*maleïn*säure führt, macht die Annahme einer stereoisomeren Umlagerung nothwendig:

[1]) Ber. **31**, 1298—1301. — [2]) Daselbst, S. 2919—2924. — [3]) Ann. chim. phys. **14**, 526—564. — [4]) Compt. rend. **126**, 1868—1871. — [5]) Ann. Chem. **303**, 124, 125. — [6]) Ber. **31**, 1112. — [7]) Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, S. 119.

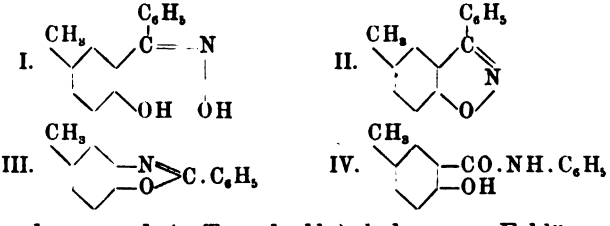
Digitized by Google



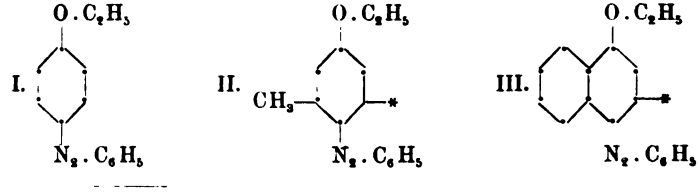
Während das *Tropylamin* (I.) durch Natriumamylat in die geometrisch isomere Base umgelagert wird, bleibt unter analogen Bedingungen das *Isotropylamin* (II.) beständig [1]):



Das asymm. *o-Oxy-m-methylbenzophenonoxim* (I.) läfst sich auf *keine* Weise in ein Indoxazon (II.) umwandeln, sondern erleidet stets die Beckmann'sche Umlagerung (III. und IV.), sowohl unter dem Einflufs von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas (Beckmann'sche Mischung), als auch durch Chlorzink, Phosphorpentachlorid und -oxyd, wasserfreiem Kupfersulfat und beim Destilliren unter gewöhnlichem und unter vermindertem Druck [2]):



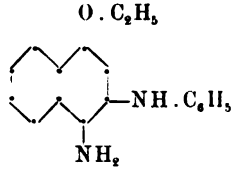
P. Jacobson und A. Turnbull [3]) haben zur Erklärung des die *Orthosemidinbildung* verhindernden Einflusses, den die der Azogruppe benachbarte *Methyl*gruppe ausübt, bekanntlich die räumlichen Verhältnisse der Molekeln herangezogen. Es hat sich nun ergeben, dafs von den drei *Azophenoläthern*:



[1]) R. Willstätter und W. Müller, Ber. 31, 2662. — [2]) K. Auwers und H. Czerny, daselbst, S. 2693. — [3]) Daselbst, S. 890—906.

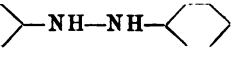
Digitized by Google

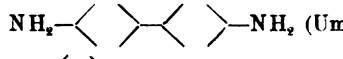
unter gleichen Bedingungen bei II. die Orthosemidinbildung gegenüber I. erheblich zurückgedrängt wird, während sie bei III. ungeschwächt besteht:

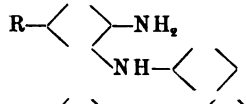


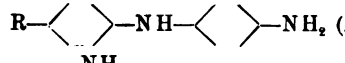
Wird aber im Gebilde III. der *nicht substituirte* Benzolring *tetrahydrirt*, was nach Baeyer eine räumliche *Erweiterung* bedeutet, so tritt der Betrag der *Ortho*semidinbildung stark gegenüber dem der *Para*semidinbildung zurück. Die Verfasser führen diese Erscheinungen darauf zurück, dafs *Methyl-* wie *Tetrahydro*phenylen die Gruppe $N_2 . C_6H_5$ stark nach der mit * bezeichneten Stelle drängen, so dafs der hier befindliche Wasserstoff vor der *Auswechselung geschützt* erscheint.

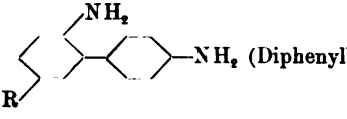
Aus den umfassenden systematischen Untersuchungen von P. Jacobson und seinen Schülern[1]) über die Umlagerungen der einfach-parasubstituirten Hydrazoverbindungen geht ferner hervor, dafs hier *vier* Processe stattfinden.

Aus  entstehen:

I.  (Umlagerung unter Abspaltung).

II.  (Orthosemidinumlagerung).

III.  (Parasemidinumlagerung).

IV.  (Diphenylbildung ohne Abspaltung).

Die folgende Tabelle zeigt den Einflufs der Substituenten R, wobei der einfache Strich bedeutet, dafs die betreffende Umlagerung nur in sehr untergeordnetem Mafse beobachtet wurde. Der Doppelstrich bedeutet circa 5 bis 15 Proc., der dreifache: erheblicher Umfang der betreffenden Processe.

---

[1]) Ann. Chem. 303, 290—391.

Digitized by Google

R	I.	II.	III.	IV.
Cl	||	|||	|	|||
Br	|	|||	|	|||
J	?	||	0	|||
$O.C_6H_5$	0	|||	||	0
$O.CO.CH_3$	||	0	0	|||
$(CH_3)_2N$	0	|	0	|||
$NH.CO.CH_3$	0	0	|||	0
CH_3	0	|||	?	?
CO.OH	|||	?	0	0

Besonders prägnant ist der Einfluſs, den der Eintritt von *Alkyl* oder *Acyl* in die Hydroxyl- bezw. Aminogruppe ausübt.

In dem obigen Abschnitt III.: „Inactive Isomerie“ sind noch folgende Umlagerungen bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt:

$C_{13}H_{10}O$, Benzophenon.
$C_9H_8O_2$, Allozimmtsäure.
$C_7H_{10}O_4$, Cyklopentandicarbonsäure.
$C_{15}H_{10}O_4$, Benzil-o-carbonsäure.
$C_8H_{16}N_2$, Tropylamin.
$C_{13}H_{12}N_2$, Benzalphenylhydrazon.
$C_{14}H_{16}N_4$, Diamidoazotoluol.
C_2H_5ON, Acetaldoxim.
$C_6H_{13}ON$, Mesityloxim.
$C_9H_{15}ON$, Isacetophoronoxim.
$C_{13}H_{15}ON$, Methylphenylcyklohexenoxim.
$C_{15}H_{14}ON_2$, $C_{16}H_{16}ON_2$, $C_{21}H_{18}ON_2$, $C_{24}H_{24}ON_2$, $C_{22}H_{20}O_2N_2$, Repräsentanten des Typus: $\begin{matrix} CH.NH.X \\ \vdots \\ CO.N{=}CH.Y. \end{matrix}$
$C_{11}H_{15}O_2N_3$, Nitrovalerianaldehydhydrazon.
$C_9H_9O_3N$, Benzoylacethydroxamsäureester.
$C_9H_9O_3N$, Acethydroxamsäurebenzoylderivat.
$C_{13}H_{13}O_3N_3$, Acetylbenzolazocyanessigester.
$C_7H_6O_2NCl$, Chlortoluchinoxim.
$C_8H_6O_3NCl$, Chlorchinoximacetat.
$C_9H_8O_3NBr$, Bromtoluchinoximacetat.

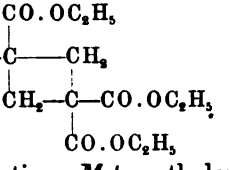
Digitized by Google

3. Polymerisationen.

Roher *Methylenmalonester* polymerisirt sich zu dem harten wachsartigen *Paramethylenmalonester*, Schmelzp. 146 bis 150°, dessen Molekulargröfse nicht sicher ermittelt werden konnte. Er geht bei der Destillation in den einfachen Ester (I.) über:

I. $CH_2:C(CO.OC_2H_5)_2$
Siedep. 208—210°.

II.



Dieser polymerisirt sich von selbst zum hornartigen *Meta*methylenmalonester, der bei 225° sintert und bei 240 bis 250° sich zersetzt. Der *Para*ester ist nicht identisch mit *Tetramethylentetracarbonester* (II.) (farblose Flüssigkeit), obwohl er bei der Verseifung *Cis-Tetramethylen-1-3-dicarbonsäure* bildet [1]).

W. Biltz. Kryoskopische Untersuchungen in der *Terpenreihe* [2]). — Die für *Hydr*oxylkörper als *Regel* angenommene *Association* (Beckmann, Auwers) wurde in der *Terpen*gruppe bestätigt. Es liegen Bestimmungen vor von Fenchon, Menthon, Tanaceton, Isothujon, Pulegon, Carvon, Dihydrocarvon, Citronellol, Citral, Cineol, Pinol; Carvenon (als *Keton* nachgewiesen), Citronellylalkohol, Geraniol, Menthol, Dihydrocarveol, l-Borneol, Linalool, Terpineol, Cis-Terpin, Trans-Terpin, Carvacrol, Thymol, Isoborneol Fenchylalkohol. In allen Fällen ist bei den *Alkoholen* das Ansteigen der Molekelcurve sehr ausgeprägt und es erscheint die *Association* am *stärksten* bei *primären*, geringer bei *secundären*, noch schwächer bei *tertiären* Alkoholen. Die Molekelcurven von *Borneol* und *Isoborneol* sind stark verschieden, ersteres giebt die Curve eines *secundären*, letzteres die eines *tertiären* Alkohols. Vielleicht ist dieser Unterschied auf eine Verschiedenheit der *räumlichen* Stellung der Hydroxylgruppen zurückzuführen.

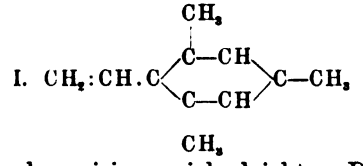
Das *o-Cyanphenol* zeigt eine Ausnahme gegenüber der bei anderen *Phenolen* beobachteten kryoskopischen Gesetzmäfsigkeit. Die orthoständige *Cyan*gruppe verhindert nämlich *nicht*, wie andere Gruppen oder Atome (Halogen) die Association. K. Auwers und A. J. Walker [3]) glauben, dafs die „*leichte*“ Cyangruppe in ihrer *Raumerfüllung* nicht dazu hinreiche; es hat sich ja auch der

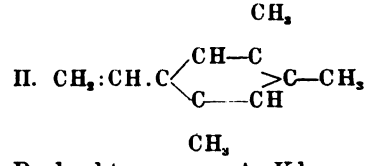
[1]) E. Haworth und W. H. Perkin, Chem. Soc. J. 73, 330—345. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 529—551. — [3]) Ber. 31, 3039.

Digitized by Google

Einfluſs des *Gewichtes* bei Chlor, Brom, Jod seiner Zeit geäufsert: Jod beeinflufst die kryoskopische Anomalie am stärksten.

Trimethylvinylbenzole:

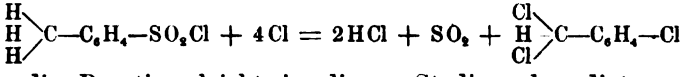




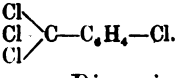
polymerisiren sich leicht. Diese Beobachtung von A. Klages und P. Allendorff[1]) ist insofern interessant, als sie zeigt, daſs die für die *Styrol*reihe charakteristische Polymerisation durch *ortho*ständige Methylgruppen (I.) *nicht* verhindert wird.

4. Substitutionen.

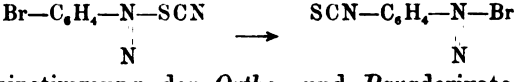
Bei der Chlorirung von *ortho-Toluolsulfochlorid*:



kann die Reaction leicht in diesem Stadium beendigt werden, während die *para*-Verbindung theilweise noch Sulfochlorid bleibt und andererseits schon bis zu p-Chlorbenzo*tri*chlorid weiter substituirt wird[2]):

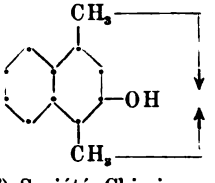


Bei der Umwandlung von *Diazoniumrhodaniden* in *rhodanirte Diazoniumsalze* besteht nach Br. Hirsch[3]):



eine Uebereinstimmung der *Ortho-* und *Para*derivate im Gegensatz zu den *Meta*derivaten. Die *Meta-Halogen*atome scheinen nicht austauschbar.

Nach E. Wedekind[4]) besitzt das aus *Santonin* erhaltene *Dimethylnaphtol*:



[1]) Ber. 31, 1009. — [2]) Société Chimique des Usines du Rhône, anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier, D. R.-P. Nr. 98433. — [3]) Ber. 31, 1255. — [4]) Daselbst, S. 1677.

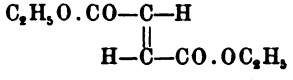
Digitized by Google

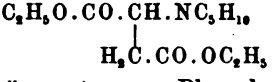
im Gegensatz zum *β-Naphtol* eine grofse *Reactionsträgheit.* Während der Mangel der Kuppelungsfähigkeit auf die Besetzung der *α*-Stellen durch die Methyle zurückgeführt wird, glaubt der Autor, dafs die Unmöglichkeit, die *Hydroxyl*gruppe durch den *Aminorest* zu ersetzen, auf den *hindernden* Einflufs der beiden Methyle resp. den Schutz, den ihre Schwingungsbahnen ausüben, zurückzuführen sei.

5. Additionen.

Th. Salzer[1]) bringt zur Erprobung seiner *Krystallwassertheorie* den Beitrag, dafs Calciummesitylenat 5 Mol. Wasser bindet, dafs mithin die neutralen Ca-Salze der in m- oder p-Stellung substituirten einbasischen Benzoësäurederivate mindestens 3, die der o-substituirten nur 2 Mol. Wasser binden.

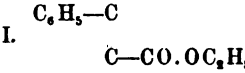
Die Addition von *Piperidin* ist S. Ruhemann und K. C. Browning[2]) sowohl bei *Estern* von *Säuren* mit *doppelter*, als mit *dreifacher* Bindung gelungen. Aus *Fumarester* entsteht *Piperidylobernsteinsäureester*:



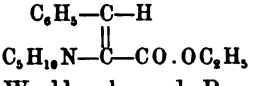


aus *Citraconester*: Piperidylbrenzweinsäureester; aus Phenylpropiolester (I.) *Piperidylzimmtsäureester* (II.):

I.

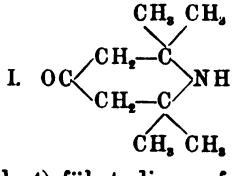


II.

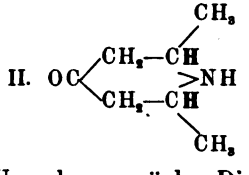


Cyklische Ketone addiren nach Wallach und Borsche[3]) *Mercaptane* zu Mercaptolen. *Triacetonamin* (I.) giebt mit 1 Mol. Mercaptan ein Product, das in *Triacetoninalkylsulfid* übergeht. *Vinyldiacetonamin* (II.) reagirt dagegen mit 2 Mol. Mercaptan zum Mercaptol:

I.



II.

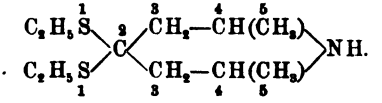


H. Pauly[4]) führt dies auf *sterische* Ursachen zurück. Die beiden Ringe unterscheiden sich nämlich am Modell ganz wesentlich.

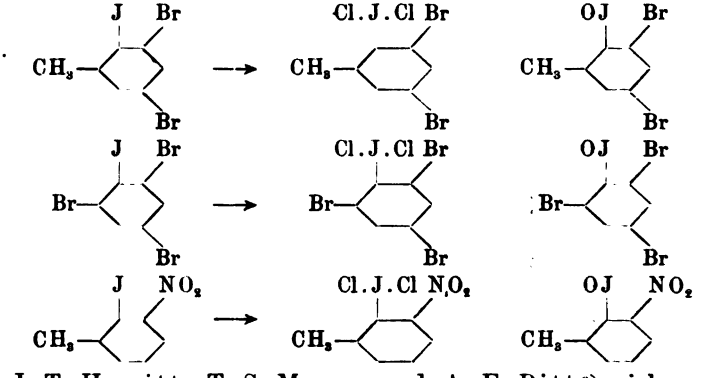
[1]) Ber. 31, 504. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 723. — [3]) Ber. 31, 338. — [4]) Daselbst, S. 3145.

Digitized by Google

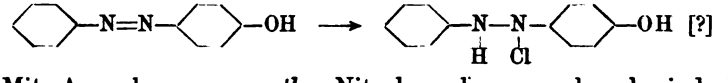
Nur in letzterem Körper (II.) erscheint in dem die Ringatome umgebenden „Kranze“ der Substituenten eine „Lücke“ (die fettgedruckten **H**-Atome), wodurch das „sterische Hindernifs“ beseitigt erscheint. Die Heranziehung des Analogiefalles von Harries' Aminotrimethylpiperidin [1]) zeigt ebenso, wie die obigen Schemata, die „kritische“ Position 1:5 sowohl der *Methyle unter einander*, als zwischen den Methylen in 5 und dem Zuwachs*punkt* der Verkettung (S = 1):



Der *schützende* Einfluſs zweier *Ortho*substituenten äufsert sich nicht bei der Addition von *Chlor* und *Jod* an das dazwischen befindliche Halogenatom, auch nicht beim Ersatz der Chloratome durch Sauerstoff (*Jodoso*verbindungen). J. Mac Crae [2]) erhielt folgende Körper:



J. T. Hewitt, T. S. Moore und A. E. Pitt [3]) ziehen aus ihren Studien über *Azophenole* folgende Schlüsse:



I. Mit Ausnahme von *ortho*-Nitrobenzolazo-p-phenol sind die p-Oxyazokörper im Stande, mit einer Molekel *Chlorwasserstoff* Salze zu bilden. *Orthosubstituenten* schwächen die Stabilität dieser Salze. II. Die Salze der *ortho*- und *meta*substituirten Benzolazophenole liefern *gewöhnlich* mit Wasser *Hydrate*, die *para*substituirten nur *ausnahmsweise*.

[1]) Ann. Chem. 294, 337. — [2]) Chem. Soc. J. 73, 691—694. — [3]) Ber. 31, 2114—2123.

Digitized by Google

6. Abspaltungen.

W. A. Smith. Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren I.[1]) und II.[2]). — An einer grofsen Anzahl von Beispielen wurde die Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms, d. h. die Affinitätsgröfse der sauren Salze gemessen, woraus die folgenden allgemeinen Schlüsse in Bezug anf die Beziehung zwischen der Stärke des ersten und zweiten Wasserstoffatoms sich ergeben. Der Ostwald'sche Satz[3]) wird durch alle Resultate bestätigt. Bei *homologen* Säuren mit stufenweiser Entfernung der Carboxylgruppen ist das zweite Wasserstoffatom um so stärker und das erste um so schwächer, je *näher* die beiden Carboxylgruppen an einander sind und umgekehrt. Von der Pimelinsäure an ist die Entfernung schon so grofs, dafs die gegenseitige Beeinflussung der Carboxyle sehr gering geworden ist. Bei den *isomeren* Säuren, deren Isomerie auf einer verschiedenen Entfernung der Carboxyle von einander beruht, tritt der hierdurch verursachte Unterschied der Stärke der beiden Wasserstoffatome deutlich hervor (Fumar-, Maleïn-; Mesacon-, Citracon-; Tetrahydrophtal-, Tetrahydroterephtalsäure). Die Wirkung der *Substituenten* ist sehr mannigfach. Für *analoge* Substituenten gilt der Satz: Die Dissociationsconstante (s) des zweiten Wasserstoffatoms einer substituirten Säure ist um so kleiner, je gröfser die Dissociationsconstante (k) des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluſs der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äufsert sich im umgekehrten Sinne. Die einzelnen Säuren sind, soweit sie stereochemisches Interesse bieten, in dem Abschnitte über „*Geometrische Isomerie*“ schon erwähnt.

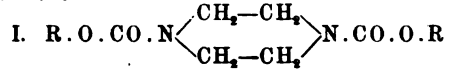
P. Calame. Ueber die Dissociation mehrwerthiger Salze[4]). — Den Stereochemiker interessiren folgende Ergebnisse: Das Kupfer*malat* bildet in wässeriger Lösung complexe Molekeln, in denen wahrscheinlich das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppen durch Kupfer vertreten ist. Beim Kupfer*citrat* und *-glycerinat* scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen, nicht aber bei *Salicylsäure* und *Milchsäure*, die keine complexen Molekeln bilden. Magnesium*fumarat* ist stärker dissociirt als Magnesium*malcïnat*. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der verschiedenen stufenweisen Dissociation der beiden Salze. Die gröfsere und geringere Entfernung der beiden Carboxyle von einander macht dann wie bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 144—177. — [2]) Daselbst, S. 193—264. — [3]) Daselbst 9, 553. — [4]) Daselbst 27, 401—420.

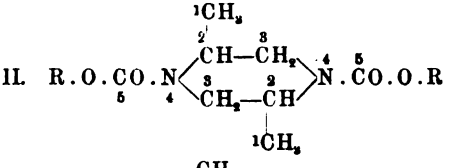
Digitized by Google

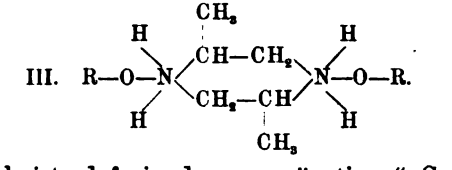
den sauren Natriumsalzen ihren Einfluſs auf die zweite Dissociation geltend.

Während *Piperazin* (I.) mit *Phenolcarbonaten* aromatische *Diurethane* giebt, findet bei der Umsetzung mit *Dimethyl*piperazin (II.) *Kohlensäure*abspaltung statt und es entstehen *Diphenolverbindungen* (III.)[1]:



statt





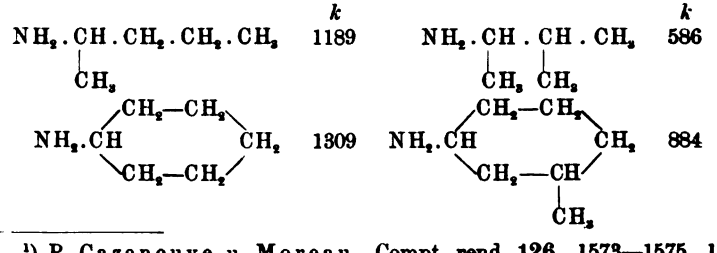
Bemerkenswerth ist, daſs in dem „ungünstigen“ Gebilde II. nach meiner dynamischen Hypothese die kritischen Positionen 1 : 5 vorhanden sind, die bekanntlich so häufig zu abnormen Reactionen Veranlassung geben.

---

7. Verkettungen.

Allgemeines.

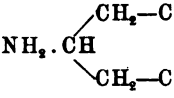
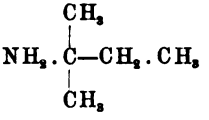
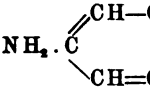
N. Menschutkin. Zur Kenntniſs des Benzolringes[2]). — Die Ringgebilde und die offenen Ketten werden in analogen Fällen verglichen in Bezug auf die *Geschwindigkeit* der Umsetzung mit *Bromallyl* bei den *Aminen*:



[1]) P. Cazeneuve u. Moreau, Compt. rend. **126**, 1573—1575, 1802. — [2]) Ber. **31**, 1423.

Digitized by Google

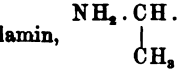
Die „Ringbindung“ als solche zeigt also keinen Einfluſs, wohl aber die *Doppel*bindung resp. *Diagonal*bindung:

	k		k
$NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	3783		1309
$NH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$	1903		
	270		68

Der Einfluſs der *Seitenketten* am *Ring* ist insofern verschieden von dem der *Kettenzweige* in *offenen* Gebilden, als bei letzteren die *Methylbromid*constante mehrmals *gröſser* ist als die *Allylbromid*constante, bei ersteren aber das *Umgekehrte* stattfindet:

	k für C_3H_5Br	k für CH_3Br
Anilin	68	24
Methylanilin	504	179
o-	54	13
m- Toluidin . . .	445	86
p-	96	52
v. o-Xylidin	400	51
as. m-Xylidin . . .	235	30
Pseudocumidin . . .	174	46

Rückt die *Amino*gruppe in die *Seitenkette*, so sind die Werthe der *Allyl*bromidconstante viel gröſser:

	k
Benzylamin, $NH_2.CH_2.C_6H_5$	997
α-Phenyläthylamin, 	750
ω-Mesitylamin, $NH_2.CH_2.C_6H_2(CH_3)_2$	1718.

Aehnliche Beziehungen ergiebt die *Veresterung* der *Phenole* (essigsaure Systeme bei 154°):

	Grenze
Phenol	8,64 Proc.
Thymol	9,45 „
Benzylalkohol . . .	60,75 „
Aethylalkohol . . .	66,57 „
Isopropylalkohol . .	60,52 „

Ebensolcher Parallelismus besteht zwischen der *Veresterung* (I.) der *Säure* und ihrer *Amid*bildung (II.). Die Zahlen bedeuten die Geschwindigkeit der ersten Stunde:

Digitized by Google

	I.	II.
Benzoësäure	8,62 Proc.	0,75 Proc.
Anissäure	5,31 „	3,8 „
Phenylessigsäure	48,82 „	36,4 „
Phenylpropionsäure . . .	40,26 „	— „
Essigsäure	44,36 „	50,90 „

Es wäre zu wünschen, dafs noch recht viele ähnliche Arbeiten erschienen, denn die Verwandtschaftslehre, deren Ausbildung gerade die organische Chemie bei ihrem grofsen Variationsreichthum bethätigen kann, würde für uns endlich die praktischen Fragen zu lösen erlauben: Was geschieht, wenn ich dies mit jenem combinire? Vorläufig bleibt nur der Analogieschlufs. Wir besprechen nunmehr die wichtigen Erscheinungen an einzelnen Fällen oder Gruppen in der seither in diesem Buche eingeführten Eintheilung.

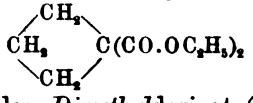
Specielle Fälle.

I. Kohlenstoff-Kohlenstoff.

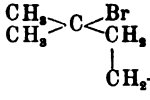
Abnorme Verkettungen bei der Verwendung des *Malonesters* beschrieb W. Ipatiew[1]). Alle Dibromide, die ein Atom Brom an tertiärem, das andere an primärem oder secundärem Kohlenstoff gebunden haben, geben nur Olefine und Acetylentetracarbonester, *keine* Verkettung, z. B.:

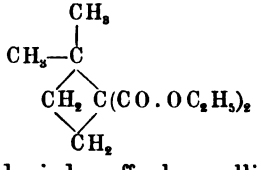
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr.CHBr.CH_3 + 2\,NaCH(CO.OC_2H_5)_2 = 2\,NaBr + \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CH_3 + [CH(CO.OC_2H_5)_2]_2.$$

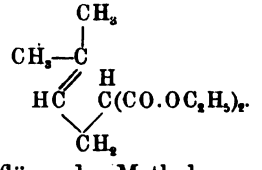
Die Ringschliefsung, die bei Trimethylenbromid eintritt:



bleibt aus, wenn man das *Dimethyl*derivat (I.) verwendet:

I. 



statt entsteht 

Dies sind wieder offenbar collidirende Einflüsse der Methylgruppen.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 391.

Digitized by Google

Die Verkettung zweier Molekeln *Malonester* durch *Aldehyde* bei Anwesenheit von Basen führt E. Knövenagel[1]) auf die intermediäre Bildung der Basen-Aldehydderivate zurück und stützt diese Annahme durch die Beobachtung, dafs fertig gebildetes Methylenbispiperidin und -bisanilin in der That den *Methylenbismalonester* erzeugen:

$$\begin{matrix} R.N.CH_2.N.R \\ \quad | \quad\quad | \\ \quad H \quad\quad H \end{matrix} + 2\,CH_2(CO.OC_2H_5)_2 = 2\,RNH_2 + (C_2H_5O.CO)_2CH.CH_2.CH(CO.OC_2H_5)_2.$$

Analoge Verkettungen zeigt auch die *Malonsäure*, wenn man sie mit den Aldehyden und Ammoniak combinirt[2]) oder die Aldehydderivate der Basen einwirken läfst, z. B.:

$$C_6H_5.CH:(NC_5H_{10})_2 + CH_2(COOH)_2 = CO_2 + 2\,C_5H_{11}N + C_6H_5.CH:CH.COOH.$$
$$(C_6H_5CH)N_2 + 3\,CH_2(COOH)_2 = 3\,CO_2 + 2\,NH_3 + 3\,C_6H_5.CH:CH.COOH.$$

Dabei ergab sich u. A. folgender interessante *Einfluſs* der *Nitro*gruppen bei den isomeren *Nitrobenzaldehyden*. Die Combination mit Malonsäure erfolgt in zweierlei Art:

I. $NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5 + CH_2(COOH)_2$
$= CO_2 + NO_2.C_6H_4.CH:CH.COOH(NH_2.C_6H_5)$,

II. $NO_2.C_6H_4.CHO + CH_2{<}^{COOH}_{COOH}(NH_2.C_6H_5)$
$= CO_2 + H_2O + NO_2.C_6H_4.CH:CH.COOH(NH_2.C_6H_5)$.

Es wurden erhalten

nach Gleichung:	I.	II.
aus ortho-Nitroaldehyd	50 Proc.	0 Proc.
„ meta-Nitroaldehyd	50 „	50 „
„ para-Nitroaldehyd	0 „	75 „

II. Kohlenstoff-Sauerstoff.

Aus den Studien von J. J. Sudborough und L. L. Lloyd[3]) über die Esterificirung substituirter *Acrylsäuren* können folgende Schlüsse gezogen werden:

I. $\begin{matrix} Y \\ H \end{matrix}{>}C{=}C{<}^{X}_{COOH}$ II. $\begin{matrix} Y \\ Y \end{matrix}{>}C{=}C{<}^{X}_{COOH}$ III. $\begin{matrix} H \\ Y \end{matrix}{>}C{=}C{<}^{X}_{COOH}$.

Ungesättigte Säuren der Typen I. und II. geben mit einer 3proc. Lösung von Chlorwasserstoff in *Methyl*alkohol nur *geringe* Mengen Ester. Hierdurch kann man leicht stereoisomere Säuren unterscheiden und vielleicht auch trennen, da die *Cis*form (III.) *leicht*,

[1]) Ber. 31, 2585. — [2]) Daselbst, S. 2596. — [3]) Chem. Soc. J. 77, 81—96.

Digitized by Google

die *Trans*form (I.) *schwer* esterificirt wird. — Eine α-substituirte Acrylsäure (I.) wird schwieriger esterificirt als eine β-Säure (II.):

I. $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ X.C.COOH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH.X \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix}$

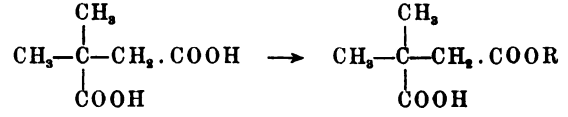
In gewissen substituirten *Zimmtsäuren* scheint eine *ortho*-Nitrogruppe einen *verzögernden* Einfluſs auszuüben. — Die folgende Tabelle zeigt die Veresterungsgrenze nach der angegebenen Zeit:

Säure	Proc. HCl	Min.	Procente
Zimmtsäure	3	10	90,60—91,02
„	3	60	99,12—99,54
„	1	30	91,28—91.96
„	1	60	99,28—99.74
Allozimmtsäure	3	10	77,86—78,00
„	3	60	96,52—96,92
„	1	30	85,73
„	1	60	88,06
Atropasäure	3	10	62,50—62,52
„	3	60	93,22—93,40
„	1	30	54,62—55,23
„	1	60	80,54—81,16
Nitrozimmtsäure, ortho-	3	60	59,22—59,68
„ meta-	3	60	97,02—97,48
„ para-	3	60	97,30—97,40
α-Bromzimmtsäure	3	60	76,06—77,06
α-Bromallozimmtsäure	3	60	24,52—25,09
β-Bromzimmtsäure	3	60	99,02—100
„	1	60	87,90—88,50
„	1	30	79,54—79,70
β-Bromallozimmtsäure	3	60	98,74—99,08
„	1	60	87,22—87,56
„	1	30	78,26—78,46
Dichlorzimmtsäure	3	60	30,34—30,90
Dibromzimmtsäure, Schmelzp. 139°	3	60	7,92— 8,14
„ Schmelzp. 100°	3	60	13,13—13,38
Dijodzimmtsäure	3	60	1,96— 2,10
α-Cyanzimmtsäure	3	60	64,14—64,24
α-Cyan-o-nitrozimmtsäure	3	60	50,32—50,78
α-Cyan-m-nitrozimmtsäure	3	60	59,70—60,20
α-Phenylzimmtsäure	3	60	74,94—75,54
α-Phenylallozimmtsäure	3	60	11,22—11,88
α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure	3	60	75,55—75,70

Digitized by Google

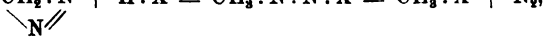
Säure	Proc. HCl	Min.	Procente
α-Phenyl-o-nitroallozimmtsäure	3	60	15,11—15,45
α-Phenyl-m-nitrozimmtsäure	3	60	72,79—73,11
α-Phenyl-m-nitroallozimmtsäure	3	60	13,53—14,14
α-Phenyl-p-zimmtsäure	3	60	71,21—72,32
α-Phenyl-p-allozimmtsäure	3	60	12,48—12,99
Triphenylacrylsäure	3	60	2,14— 2,37
α-β-Dijodacrylsäure	3	60	6,75— 7,42

In der asymmetrischen *Dimethylbernsteinsäure* wird nach Versuchen von E. E. Blaise [1]) das *tertiäre* Carboxyl viel schwerer als das primäre esterificirt:

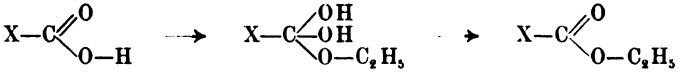


Bei *symmetrisch* substituirten Bernsteinsäuren ist das Verhältnifs: saurer Ester : neutralem *kleiner*, bei *asymmetrisch* substituirten (s. o.) *gröfser* als 1.

Die *Esterificirung* von *Benzolmonocarbonsäuren*, auch von *diorthosubstituirten* mittelst *Diazomethan* zeigt *keine* Schwierigkeiten. H. v. Pechmann [2]) betrachtet den Procefs als einen *Substitutions*vorgang:



womit dann ein Parallelismus mit der Esterbildung aus *Salz* und *Jod*alkyl gefunden wäre. Letztere findet ja auch dort statt, wo *räumliche* Schwierigkeiten der Veresterung mittelst *Alkohol* sich entgegenstellen. Die Hypothese, dafs es sich bei letzterer Reaction um eine Additionsphase handele:

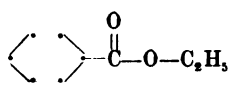


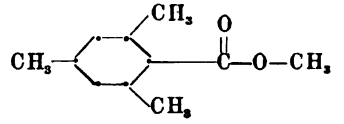
wird durch die neue Beobachtung gestützt, dafs *Natriummethylat* mit *Benzoësäureester* (I.) sofort ein *festes* Product liefert, den *Mesitylen*carbonsäuremethylester (II.) aber anscheinend nicht verändert:

---

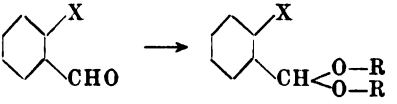
[1]) Compt. rend. **126**, 753—755. — [2]) Ber. **31**, 503.

Digitized by Google

I. 

II. 

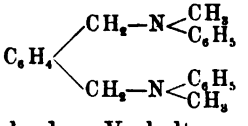
Die *Acetalbildung* von *ortho*substituirten *aromatischen Aldehyden*:

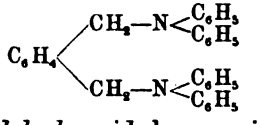


wird durch die für X eintretenden Reste: NO_2; Cl; CH_3; u. a. *nicht* aufgehoben, wie E. Fischer und G. Giebe[1]) an mehreren Beispielen beweisen.

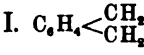
III. Kohlenstoff-Stickstoff.

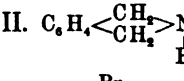
M. Scholtz[2]) fand, dafs *Diphenylamin* mit *o-Xylylenbromid* viel schwerer reagirt als *Methylanilin* und führt dies auf sterische Verhältnisse zurück:

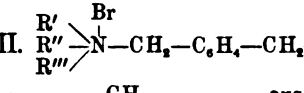


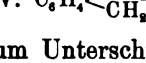


Nach dem Verhalten zu *Orthoxylylenbromid* lassen sich die *Amine* in acht Gruppen theilen, die nach M. Scholtz[3]) zu folgenden Typen führen:

I.  aus primären aliphatischen Aminen,

II.  aus secundären aliphatischen Aminen,

III.  aus tertiären aliphatischen Aminen,

IV.  aus primären aromatischen Aminen mit freien Orthostellen.

Zum Unterschied von I. besitzen diese Verbindungen keine *basischen* Eigenschaften mehr.

V. $Ph.NH.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH.Ph$ aus primären aliphatischen Basen mit *einem* zur Aminogruppe *ortho*ständigen Substituenten.

[1]) Ber. 31, 546–549. — [2]) Daselbst, S. 420. — [3]) Daselbst, S. 1708; vgl. oben unter Ringschlüsse.

Digitized by Google

VI. Keine Reaction tritt ein, wenn *zwei* Orthosubstituenten vorhanden sind.

VII. Secundäre aromatische Basen und gemischt aromatisch-aliphatische reagiren wie sub V.

VIII. Tertiäre aromatische Basen reagiren *nicht*. — Offenbar hat man es bei all diesen Einflüssen in erster Linie mit solchen *sterischer* Natur zu thun.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. — Es wurden die Einwirkungen von α-Bromfettsäureäthylestern und Phenylbromessigsäureäthylester sowie von α-Bromfettsäurebromiden auf Basen fortgesetzt.

XXVII. *Benzylanilin*, $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$ [1]):

Bei 100° gab Brompropionester *keine* Umsetzung.
„ 110° „ „ 29,26 Proc.
„ 120° „ „ 49,24—50,92 Proc.
„ „ „ Brombutterester 14,01 Proc.
„ „ „ Bromisobutter- u. -isovalerianester *keine* Umsetzung.
„ 100° „ Phenylbromessigester 40,32 Proc.

Als abnormes Product wurde bei der Einwirkung von α-Brompropionester *Dibenzylanilin* beobachtet. Die α-Bromfettsäurebromide reagirten normal. Die Verkettungsproducte sind aber in der Hitze unbeständig und spalten Benzylbromid ab.

XXVIII. *Diphenylamin*, $C_6H_5.NH.C_6H_5$ [2]). Es setzten sich um:

		Proc.
bei 110°	α-Brompropionester	0
„ 170—175°	α-Brompropionester . . .	33,5
„ 195—200°	„ . . .	55,8
„ 170—175°	α-Brombutterester	7,9—8,35
„ 120°	α-Bromisobutterester	0
„ „	α-Bromisovalerianester	0
„ 100°	Bromphenylessigester	27,05
„ 170°	Brompropionester	36,11
„ „	Brombutterester	4,45
„ „	Bromisobutterester	9,14
„ „	Bromisovalerianester	3,04
„ „	Bromphenylessigester	42,07.

Die Abhandlung bringt den dynamisch-sterischen Vergleich dieser Base mit Benzylanilin und mit Anilin. Diphenylamin ist jedenfalls unter den dreien die „ungünstigste". Die vier α-Bromfettsäurebromide reagirten normal.

XXIX. *Piperidin* [3]), $(CH_2)_5:NH$. Die normalen Verkettungs-

[1]) Ber. 31, 2672. — [2]) Daselbst, S. 2678. — [3]) Daselbst, S. 2839.

Digitized by Google

producte konnten *alle* erhalten werden. Die Umsetzung betrug bei 100° mit:

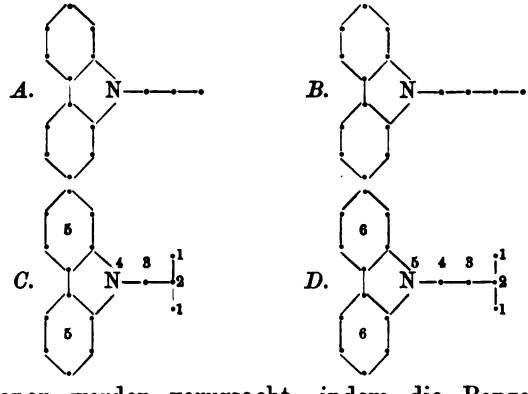
Brompropionester	91,1 Proc.
Brombutterester	88,4 „
Bromisobutterester	56,1 „
Bromisovalerianester . . .	49,4 „
Bromphenylessigester . . .	50,6 „

Auch die α-Bromfettsäurebromide lieferten die normalen Körper.

XXX. *Carbazol*, *Amidobenzol*, *Acetanilid*[1]). Mit Carbazol reagirte keiner der vier α-Bromfettsäureester normal, die Base ist also viel ungünstiger als die vorigen. Die vier Bromfettsäurebromide gaben folgende charakteristische Unterschiede. Umsetzung in siedendem Benzol:

α-Brompropionylbromid	87,94 Proc.	*A.*
α-Brombutyrylbromid	84,05 „	*B.*
α-Bromisobutyrylbromid . . .	0 „	*C.*
α-Bromisovalerylbromid	72,88 „	*D.*

Der dynamische Einfluſs der Seitenketten äuſsert sich hier mithin in sehr prägnanter Weise:



Die Collisionen werden verursacht, indem die Benzolreste, als *unter einander* verkettet, nicht so ausweichen können, wie beim *Diphenylamin*. Besonders auffallend ist aber, daſs sie nur von den Positionen 1—5 aus wirken, nicht von 1—6 (D) aus. Die Bromfettsäureester gaben weder bei Carbazol, noch bei Amidazobenzol brauchbare Umsetzungen, scheinen also auf groſse Schwierigkeiten zu stoſsen. *Amidoazobenzol* liefert mit den Bromfettsäure*bromiden* die normalen Derivate. Soweit studirt, können dieselben

[1]) Ber. 31, 2847.

Digitized by Google

aber nicht zum *Piperazinring* geschlossen werden. So liefert alkoholisches Kali mit dem Propionyl- bezw. Butyrylderivat eine *offene* Kette:

$$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CH(x)Br$$

statt

$$C_6H_5.N:N.C_6H_4.N<\begin{matrix}CO.CH(x)\\CH(x).CO\end{matrix}>N.C_6H_4.N:N.C_6H_5$$

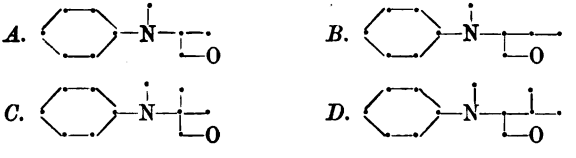
$$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CH(x).N<\begin{matrix}C_6H_4.N:N.C_6H_5\\CO.CH(x).OH\end{matrix}.$$

Acetanilid reagirt zwar mit den α-Bromfettsäurebromiden, bei der Isolirung der Producte aber wurde die *Verdrängung* der *Acetylgruppe* constatirt, so dafs die primären Gebilde (I.):

$$\text{I. } C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CHBr(x)\end{matrix} \longrightarrow \text{II. } C_6H_5.NH.CO.CHBr(x)$$

als „ungünstige" anzusehen sind.

XXXI. *Dimethylanilin*, $C_6H_5.N(CH_3)_2$ [1]). Die Reactionen mit den α-Bromfettsäureestern eigneten sich nicht zum *quantitativen* Vergleich. *Qualitativ* ergab sich im Allgemeinen, dafs mit α-Brompropionester das *Substitutions*product *A* erhalten werden



konnte, dafs statt *B* (Butterester) abnorme Producte, statt *C* (Isobutter) und *D* (Isovalerian) *ungesättigte* Ester entstanden. Die Verzweigungen der Seitenketten äufsern sich also ähnlich wie bei Monoäthylanilin.

XXXII. Vergleich der mit den α-Bromfettsäureestern in Reaction gebrachten aromatischen Basen [2]). — Die einzelnen Resultate, die in früheren Abhandlungen beschrieben wurden, gaben nach den für o-, m-Toluidin und Aethylanilin als nothwendig erkannten Correcturen bezw. Ergänzungen folgende dynamische Scala

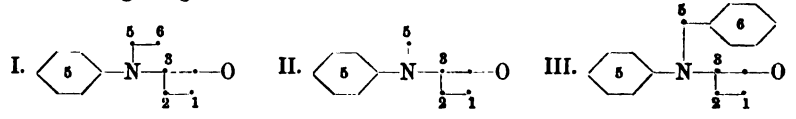
$$\text{I. } \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>N-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CO.OC_2H_5 \qquad \text{II. } \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>N-\underset{H}{\overset{C_2H_5}{C}}-CO.OC_2H_5$$

[1]) Ber. 31, 3015. — [2]) Daselbst, S. 3026.

Digitized by Google

X	Y		I. Propion		II. Butter	
			100° Proc.	120—130° Proc.	100° Proc.	120—130° Proc.
$C_6H_5.CH_2$	H	Benzylamin	98	—	—	94
C_6H_5	H	Anilin	95	95	—	86
$CH_3.C_6H_4$	H	m-Toluidin	94	—	—	87
$CH_3.C_6H_4$	H	p-Toluidin	92	93	—	93
$(CH_3)_2C_6H_3$	H	m-Xylidin	91	96	—	89
$(CH_2)_5$	H	Piperidin	91	—	88	—
$Cl.C_6H_4$	H	p-Chloranilin	92	—	—	—
C_6H_5	CH_3	Methylanilin	90	—	65	—
$Cl.C_6H_4$	H	m-Chloranilin	87	—	—	—
C_6H_5	C_2H_5	Aethylanilin	79	96	22	66
$CH_3.C_6H_4$	H	o-Toluidin	80	96	—	81
$NO_2.C_6H_3.CH_3$	H	Nitrotoluidin (1-2-4)	71	88	—	—
$Cl.C_6H_4$	H	o-Chloranilin	61	—	—	—
$NO_2.C_6H_4$	H	m-Nitranilin	59	87	—	—
$NO_2.C_6H_4$	H	p-Nitranilin	5	80	—	—
C_6H_5	$CH_2.C_6H_5$	Benzylanilin	0	50	—	13
$NO_2.C_6H_3.CH_3$	H	Nitrotoluidin (1-2-5)	0	42	—	—
$NO_2.C_6H_4$	H	o-Nitroanilin	0	14	—	—
$NO_2.C_6H_3.CH_3$	H	Nitrotoluidin (1-3-4)	0	7	—	—
C_6H_5	C_6H_5	Diphenylamin	0	0	—	—

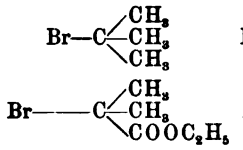
Beim Vergleich dieser **Propion-** und **Butter**derivate tritt besonders hervor das Sinken von Aethylanilin (I.) gegen Methylanilin (II.) bei 100° und von Benzylanilin (III.) gegen Aethylanilin bei 120 bis 130°. Der „räumliche Factor“ scheint hier in der „kritischen Position“ 1—6 zu Tage zu treten, wie die folgende Bezifferung zeigt:

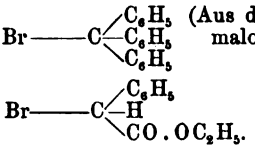


Dafs die dynamische Scala für die Umsetzungen mit **α-Bromphenylessig***ester* ein anderes Bild geben würde, war vorauszusehen, da das Bromatom hier reactionsfähiger war, was räumlich durch die gröfsere *Exponirtheit* desselben zur Veranschaulichung kommt:

Anziehung: Br → H; Br → CH_3
Abstofsung: Br ← $CO.OC_2H_5$;
analog: Br ← C_6H_5:

Digitized by Google





(Aus dem Verhalten zu Natriummalon- bezw. -acetessigester geschlossen.)

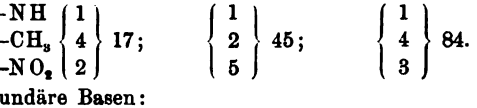
Die Scala zeigt folgende Gruppen (Umsetzungszahlen in Procenten):

I. Alkylirte Aniline:
o-Toluidin 43; p-Toluidin 43; m-Toluidin 48; m-Xylidin 68.

II. Chloraniline: o- 49; p- 72; m- 71.

III. Nitroaniline: o- 42; p- 63; m- 77.

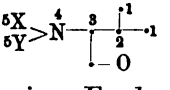
IV. Nitrotoluidine:



V. Secundäre Basen:
Phenylanilin 27; Benzylamin 40; Aethylanilin 47.
Piperidin 51; — Methylanilin 69.

Von den 20 untersuchten Fällen ist bei 12 Basen der Einfluſs von Phenyl im Säurerest ungünstiger als der von Methyl, bei 8 dagegen günstiger. Letztere sind sämmtliche *Nitro*basen und die beiden secundären Basen *Benzyl*anilin und *Diphenyl*amin; erstere die *Alkyl-* und *Chlor*derivate. Es ist also hier bei den *Verkettungsreactionen* eine ähnliche Scheidung in *zwei* Gruppen aufgetreten, wie sie den bekannten *Substitutions*regeln der Benzolreihe entspricht.

Für den α-**Bromisovaleriansäure**äthylester:



ergaben sich ganz allgemeine *Erschwerungen.* Die *secundären* Basen auſser Piperidin (49 Proc. bei 100°) reagirten fast gar nicht:

Methylanilin . . . . . 0 Proc.; Aethylanilin 2 Proc. bei 100°
Benzylanilin, Diphenylamin 0 Proc.; Aethylanilin 8 Proc. bei 120—130°.

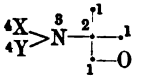
Die doppelte Verzweigung am Säureester mit der doppelten Verzweigung am Stickstoff collidirend (1-1 zu 5-5) äuſsert sich, wie erwartet, dynamisch höchst ungünstig.

Von den *primären* Basen überragt das Benzylamin (88 Proc. bei 120 bis 130°) alle anderen:

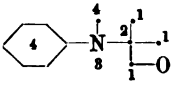
m-Toluidin . . 44; p-Toluidin . . 38; m-Xylidin . . 14
Anilin . . . . 28; o-Toluidin . . 14.

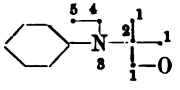
Digitized by Google

Der α-**Bromisobuttersäure**ester erwies sich dagegen als günstiger:



Die dynamische Scala zeigt ein ähnliches Bild, wie die oben für Propionderivate aufgestellte, nur *Aethylanilin* verschiebt sich um zwei Plätze nach unten, was offenbar der hier im Gegensatz zu Methylanilin hinzukommenden Collision 1—5 zu danken ist:





Die Verkettungsprocente sind die folgenden:

	100°	120—130°		100°	120—130°
Benzylamin	—	90	o-Chloranilin	9	—
m-Toluidin	62	81	m-Nitroanilin . . .	8	23
Piperidin	56	—	Methylanilin	8	—
p-Toluidin	38	77	Aethylanilin	5	15
Anilin	24	62	p-Nitroanilin	—	8
p-Chloranilin . . .	23	—	Nitrotoluidin (1-2-5)	—	3
m-Xylidin	19	61	„ (1-3-4)	—	3
m-Chloranilin . . .	21	—	o-Nitranilin	—	2
o-Toluidin	19	47	Benzylanilin	—	0
Nitrotoluidin (1-2-4)	—	42	Diphenylamin . . .	—	0

Zum Schluſs werden Betrachtungen angestellt über die „Ausweichräume“, die der Methylencomplex schaffen kann, woraus sich die dynamisch günstige Form des Benzylamins gegenüber dem Anilin erklärt; ebenso der Vorsprung des Piperidins vor den anderen secundären Basen, der des Benzylanilins vor dem Diphenylamin. Der Einfluſs der Benzolsubstituenten zeigt sich oft in der *erschwerenden* Wirkung der *Ortho*stelle im Gegensatz zur *Para*stelle. Letztere übt mit *Methyl* besetzt in drei Fällen sogar einen erhöhenden Einfluſs aus. Aus allem Material wird der Schluſs gezogen, daſs die sechs Benzolkohlenstoffatome in den Benzolsubstitutionsderivaten stark aus den symmetrischen Schwingungsbahnen, die sie im Benzol selbst durchlaufen mögen, herausgedrängt sind, was bei der Verkettung der Bromfettsäureester mit den Natriumphenolaten weiter verfolgt werden soll.

Digitized by Google

XXXIII. Aromatische einsäurige Basen und α-Bromfettsäurebromide [1]). — Enthält eine Ergänzung der Typen:

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!N\text{—}CO\text{—}CBr\,(a, b)$$

und den Nachweis, dafs alle untersuchten Basen aufser *Carbazol* normal reagiren (s. oben sub Nr. XXX).

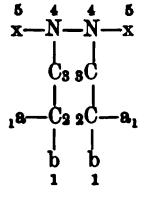
XXXIV. Aromatische zweisäurige Basen und α-Bromfettsäurebromide [2]). — Hydrazobenzol liefert keine Biderivate (I.), sondern mit dem Propion-, Butter- und Isovalerianderivat *Mono*substitute (II.), mit α-Bromisobutyrylbromid aber die Spaltungsproducte (III.):

I. $C_6H_5.N\text{—}CO.CBr\,(a, b)$ / $C_6H_5.N\text{—}CO.CBr\,(a, b)$

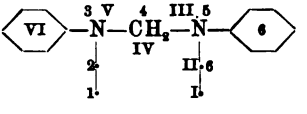
II. $C_6H_5.N\text{—}CO.CBr\,(a, b)$ / $C_6H_5.N\text{—}H$

III. $C_6H_5.NH.CO.CBr(CH_3)_2$ / $C_6H_5.N:N.C_6H_5$

Die Bezifferung illustrirt die Voraussicht auf Grund der dynamischen Hypothese (kritische Position 1—5 ungünstig):



Methylendiphenyldiamin, $C_6H_5.NH.CH_2.NH.C_6H_5$, liefert weder Di- noch Monoproducte, sondern wird gespalten. Hier liegen Collision 1—5 und 1—6 vor, z. B.:



Aethylendiphenylaminderivate, $C_6H_5.NH\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}NH.C_6H_5$, entstehen alle leicht. Bei Phenyl-, o- und p-Tolyl wurden stets die Biderivate normal erhalten. Bei α-Naphtyl liefert α-Bromisovalerylbromid nur das *Mono*derivat, bei β-Naphtyl konnten alle vier *Bi*derivate erhalten werden.

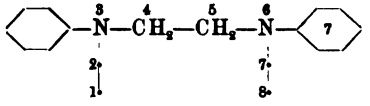
Trimethylendiaminderivate wurden mit Brompropion-, -butter- und -isobuttersäurebromid normal erhalten:

---

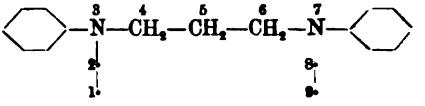
[1]) Ber. 31, 3236. — [2]) Daselbst, S. 3241.

Digitized by Google

I.



II.



Hier (II.) wie beim Aethylendiaminderivat (I.) fallen die variirten Stellen (1, 8 bezw. 1, 9) offenbar aufserhalb der Collisionssphäre.

XXXV. Formaldehyd und zweisäurige Basen[1]). — Betrifft *Ringschlüsse*, die schon oben im 1. Capitel dieses Abschnittes bei den Kohlenstoff-Stickstoffringsystemen erwähnt sind.

[1]) Ber. **31**, 3248.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

YD 10864

QD481
B32
v.1

152636

Bischoff

Digitized by Google

Digitized by Google